Chem. Naumann
239 ir

<36636694240013
<36636694240013
Bayer. Staatsbibliothek

LEHR- UND HANDBUCH

DER

THERMOCHEMIE.

VON

Dr. ALEX. NAUMANN,
PROFESSOR DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT GIESSEN.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1882.

242 D

ANKÜNDIGUNG.

Dem Grundsatze von der Erhaltung der Materie entsprechend wird schon längst bei allen chemischen Untersuchungen die Unerschaffbarkeit und Unvernichtbarkeit der Materie als selbstverständlich vorausgesetzt. Der später erkannte zweite Grundsatz der Naturwissenschaft, der Satz von der Unerschaffbarkeit und Unvernichtbarkeit der Energie, von der Beständigkeit oder Erhaltung der Energie, bezieht sich auf die Bewegungen der Materie, und zwar nicht nur auf die wirklich stattfindenden Bewegungen, sondern auch auf die möglichen Bewegungen, welch letztere bedingt sind durch die räumliche Anordnung der Materie. — Wenn die Chemie in allen stofflichen Veränderungen nur eine verschiedene Anordnung vorhandener und ihrer Menge nach unwandelbarer Grundstoffe erblickt, so hat sie nun aber auch ferner zu beachten, dass mit den stofflichen Umwandlungen stets Hand in Hand geht eine verschiedene Vertheilung der vorhandenen und ihrer Menge nach ebenfalls unwandelbaren Energie auf die betheiligten Stoffe. Gerade in den Energieverhältnissen liegen die Bedingungen für die chemischen Vorgänge. Es ist nun die Wärme eine Form der Energie, welche uns nicht nur überall, und häufig in sehr bemerklicher Weise, entgegentritt und eine verhältnissmässig leichte Messung gestattet, sondern in welche auch die anderen Energieformen sich umwandeln lassen.

Vorliegendes Werk sucht die Beziehungen zwischen Wärme und chemischen Vorgängen möglichst einheitlich darzustellen, indem es die Anschauungen der mechanischen Wärmetheorie über das Wesen der Wärme und die hieraus sich ableitenden Ergebnisse als Grundlage nimmt. Dasselbe soll den Studirenden zur Erwerbung von Kenntnissen, Anschauungen und Fertigkeiten anleiten, welche für eine erspriessliche Ausübung seines späteren Berufs sich immer mehr als unentbehrlich erweisen. Durch die beigegebenen Zusammenstellungen thermochemischer Versuchswerthe soll es zugleich auch dem Geübteren als Nachschlagebuch zur Auffindung gesuchter Beziehungen dienen. — In letzterer Hinsicht wurde zur bequemen und ausgiebigen Benutzung der in diesem Werke niedergelegten zahlreichen Thatsachen die mühsame Anfertigung eines ausführlichen alphabetischen Sachregisters nicht gescheut und sollen die vielen Literaturangaben dem etwaigen Bedürfnisse nach einem Zurückgehen auf die ausführlicheren Darstellungen und näheren Angaben der Quellen selbst entgegen kommen, abgesehen davon, dass dieselben nebenbei als Belege dienen und durch Beifügung der Namen der Forscher und der Jahreszahlen an die Entwickelungsgeschichte der noch jungen Thermochemie erinnern. — Die allgemeinere Brauchbarkeit dieses Werkes wurde auch zu erreichen versucht durch das Streben nach thunlichster Vereinigung von elementarer und leichtfasslicher Darstellung mit knapper und bündiger Fassung.

LEHR- UND HANDBUCH

DER

THERMOCHEMIE.

LEHR- UND HANDBUCH

DER

THERMOCHEMIE.

BAYERISCHE
STAATS
BIBLIOTHEK
MUENCHEN

VON

DR. ALEX. NAUMANN,
PROFESSOR DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT GIESSEN.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1882.

BAYERISCHE
STAATS-
BIBLIOTHEK
MUENCHEN

Alle Rechte vorbehalten.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS

VORBEMERKUNGEN.

1. Aus der Vorbemerkung zum „Grundriss der Thermochemie" von 1869.

Soweit die Naturwissenschaft bis jetzt eine tiefere Einsicht in das Wesen der Naturerscheinungen gewonnen hat, handelt es sich überall nur um Stoffe und um deren Bewegung. Der vielseitig anerkannte Grundsatz der Zurückführbarkeit einer jeden Naturerscheinung auf Bewegung wird aber nur durch den Versuch seiner Bewahrheitung im Einzelnen fruchtbar für die Wissenschaft. Vorliegendes Werkchen bezweckt die Darstellung der chemischen Erscheinungen als Bewegungserscheinungen, insoweit dies der jetzige Stand der Wissenschaft erlaubt. Den Uebergang von der allgemeinen Bewegungslehre zur Chemie vermittelt hierbei die in neuerer Zeit so erfolgreich ausgebildete und in fortwährender rascher Entwickelung begriffene mechanische Wärmetheorie. Die Errungenschaften dieser Lehre sind bis jetzt verhältnissmässig wenig in die Chemie eingedrungen. Das betreffende als Ausgangspunkt für chemische Betrachtungen zu nehmende Material ist in verschiedenartigen, von dem Chemiker theilweise weniger gelesenen Schriften zerstreut, und die einschlagenden, besonders chemische Erscheinungen berücksichtigenden Untersuchungen, welche die Bedeutung der mechanischen Wärmetheorie für die Chemie in ein helleres Licht zu setzen geeignet sind, gehören erst der neueren Zeit an. Dazu kommt, dass, wenn die Gewöhnung an die Begriffe der Bewegungslehre immerhin einige Schwierigkeit bietet, gerade der Chemiker nach seinem gewöhnlichen Bildungsgang weniger befähigt sein wird, diese Schwierigkeiten zu überwinden.

Ich hoffe, dass dieses Werkchen in der wenigstens erstrebten leicht fasslichen und möglichst elementar gehaltenen Darstellung den angedeuteten Mängeln einigermaassen abhelfen und zugleich in dem Versuch, die Beziehungen zwischen Wärme und chemischen Vorgängen unter den Gesichtspunkten der mechanischen Wärmetheorie möglichst einheitlich aufzufassen, eine Förderung der Wissenschaft in sich schliessen werde.

2. Vorbemerkung zum Lehr- und Handbuch der Thermochemie.

Als ich vor 13 Jahren in meinem „Grundriss der Thermochemie“ zum ersten Male eine systematische Entwickelung der Lehren der Thermochemie versuchte, war kaum vorauszusehen, dass das damals noch spärliche Beobachtungsmaterial in dem nächsten Jahrzehnt einen so überaus reichen Zuwachs an Versuchswerthen erfahren werde, welche überdies weiter ausgebildeten und genaueren Untersuchungsmethoden entstammen. Die Einfügung dieser inzwischen hervorgetretenen neuen Errungenschaften an Beobachtungen, sowie auch an erweiterten und vertieften allgemeinwissenschaftlichen Erkenntnissen in das jenerzeit aufgerichtete Gerüste eines Lehrgebäudes der Thermochemie bedingte eine Erweiterung des Umfangs auf nahezu das Vierfache, trotz der angestrebten bündigen Fassung. Das in dieser Gestalt vorliegende Werk darf gemäss seinem Inhalte nunmehr als Lehr- und Handbuch bezeichnet werden. Diese immerhin nicht ganz unbedenkliche Combination eines Lehrbuchs mit einem Handbuche war in dem vorliegenden Falle unerlässlich. Denn die thermochemischen Untersuchungen sind in zahlreichen Zeitschriften verschiedenster Art zerstreut. Daher würde ohne eine ausreichende Zusammenstellung der thermochemischen Beobachtungswerthe ein Lehrbuch der praktischen Verwerthbarkeit völlig verlustig gegangen sein. Zudem würde selbst die ausreichende Begründung der Lehren der Thermochemie ohnehin schon eine reichliche Mittheilung verschiedenartiger Versuchsergebnisse erfordert haben. Die Bedürfnissfrage kann aber sowohl für ein Lehrbuch als auch für ein Handbuch der Thermochemie füglich kaum aufgeworfen werden.

Die zahlreichen Literaturangaben sollen sowohl als Belege dienen, als auch dem etwaigen Bedürfniss nach einem Zurückgehen auf die ausführlicheren Darstellungen und näheren Angaben der Quellen selbst entgegenkommen. Zur bequemen und ausgiebigen Benutzung der in diesem Werke niedergelegten zahlreichen Thatsachen ist ein ausführliches alphabetisches Sachregister angefügt worden. Dasselbe soll ausserdem das Zusammenfinden von gleichartigen Beobachtungswerthen erleichtern, wenn solche räumlich getrennt werden mussten, weil sie verschiedenen Versuchsreihen angehören, welche nach verschiedenen Methoden oder von verschiedenen Forschern ausgeführt wurden, oder, weil die Wiederholung gelegentlich schon mitgetheilter Werthe vermieden werden sollte. Die Vergleichung von Beobachtungen verschiedener Forscher über den nämlichen Gegenstand gewährt in der grösseren oder geringeren Uebereinstimmung derselben Anhaltspunkte zur Beurtheilung des Genauigkeitsgrades. Die Abgabe eines eigenen Urtheils über die Zuverlässigkeit von Versuchsergebnissen habe ich nicht für berechtigt erachtet, zumal hierüber mitunter noch unerledigte Meinungsverschiedenheiten betheiligter Experimentatoren bestehen. Im Allgemeinen darf aber angenommen werden, dass die neueren Forscher an Vorzüglichkeit der Apparate und Genauigkeit der Messungen ihre Vorgänger nach reicheren Erfahrungen übertreffen. Uebrigens zeigt sich in weitaus den meisten Fällen eine befriedigende Uebereinstimmung, so dass etwaige Abweichungen die Richtigkeit wenigstens der allgemeineren Schlussfolgerungen durchaus nicht berühren.

Wenn ich sowohl nach unmittelbaren Erfahrungen durch erhaltene Anfragen und Zusendungen als auch nach sonstigen Anzeichen verschiedener Art schliessen darf, so ist bei den Technikern, welche bereits in der Praxis stehen, das Bedürfniss nach Erkenntniss der, mit chemischen Vorgängen verknüpften und diese meistens bedingenden, Energieverhältnisse weitaus stärker als das Bestreben der Besitzer akademischer Lehrstühle, die hergebrachte Vorführung und Erläuterung der chemischen Erscheinungen zugleich mit den thermochemischen Verhältnissen erleuchtend zu durchweben, wie dies dem jetzigen Stande der Wissenschaft entsprechen würde.

Möge dieses Buch in dieser Hinsicht auch dem einsichtsvollen Techniker das gesammelte Material und zurechtweisende Leitfäden

zur Ermittelung ihm wichtiger Beziehungen an die Hand geben, wenn ihn hiermit die Hochschule zu dürftig oder wohl gar nicht ausgestattet haben sollte; möge dasselbe aber in erster Linie den strebsamen Studirenden zur Erwerbung von Kenntnissen, Anschauungen und Fertigkeiten anleiten, welche für erspriessliche Ausübung seines späteren Berufs sich immer mehr als unentbehrlich erweisen.

Giessen, im Mai 1882.

Alex. Naumann.

INHALTSÜBERSICHT.

		Seite
	Einleitung	1
I.	Materie; Atomtheorie; Aequivalent	3
II.	Energie	16
III.	Aequivalenz von Wärme und Arbeit	23
IV.	Das Wesen der Wärme; Aggregatzustände	29
V.	Gaszustand; Avogadro'sches Gesetz	34
VI.	Relatives Gewicht der Gasmoleküle und Elementatome	49
VII.	Geschwindigkeit der Gasmoleküle; mittlerer Weg; Zusammenstösse	59
VIII.	Erfahrungsmässige Bestätigung der Gastheorie	63
	1. Diffusion der Gase	63
	2. Verdampfungsgeschwindigkeit	66
	3. Fortpflanzung des Schalles durch Gase	67
	4. Geschwindigkeit der Entzündung und Verbrennung	68
	5. Reibung der Gase	69
	6. Wärmeleitung durch Gase	69
IX.	Energieinhalt und specifische Wärme der Gase	71
	1. Molekularbewegungswärme	71
	2. Atomenbewegungswärme	72
	3. Specifische Wärme vollkommener und unvollkommener Gase	76
X.	Moleküle, Temperatur und specifische Wärme fester und flüssiger Körper	86
XI.	Atomverbindungen und Molekülverbindungen; Lösungen	99
XII.	Zersetzung von Gasen durch Wärme; Dissociation	107
	1. Zersetzungstemperatur	107
	2. Zersetzungsgang	109
	3. Berechnung des Dissociationsgrades	113
	4. Versuchsergebnisse über Dissociation von Gasen	115
	5. Einfluss des Druckes auf die Dissociation	127
	6. Dissociation mit Umsetzung	131
XIII.	Dissociation flüssiger und fester Verbindungen	133
XIV.	Dissociationsspannungen	141
XV.	Abnorme Dampfdichten	150
XVI.	Dissociation von und in Lösungen	158

Seite

XVII. Verdampfen; Sieden; Destilliren 167

XVIII. Dampfspannung; absolute Siedetemperatur oder kritischer Punkt; kritischer Druck 191

XIX. Bedeutung der Wärmeentwickelungen bei chemischen Vorgängen . 202

1. Aequivalenz zwischen Wärme und chemischer Arbeit 202
2. Energieinhalt der Körper 203
3. Energieunterschiede oder Wärmeentwickelungen durch Umwandlungen . 205
4. Verschiedene Ursachen der Wärmeentwickelung bei chemischen Vorgängen . 206
 a. Einfluss äusserer Arbeit auf die Wärmeentwickelung bei chemischen Vorgängen . 207
 b. Einfluss des molekularen Zustandes und der Temperatur der betheiligten Körper auf die Wärmeentwickelung bei chemischen Vorgängen . 209
 c. Einfluss der gegenseitigen Anziehung der Atome auf die Wärmeentwickelung bei chemischen Vorgängen 214
 d. Einfluss der Aenderung der Molekülzahl auf die Wärmeentwickelung bei chemischen Vorgängen 217
 e. Wärmeentwickelung durch Anziehung von Molekülen 221

XX. Messung von Wärmemengen 222

1. Thermometer . 223
2. Wärmeeinheit . 224
3. Calorimeter . 225

XXI. Schmelzwärmen und Verdampfungswärmen 233

1. Schmelzwärmen . 233
2. Verdampfungswärmen . 242

XXII. Specifische Wärmen 251

1. Specifische Wärme starrer Körper 253
2. Specifische Wärme des nämlichen Körpers im festen und im flüssigen Zustande . 268
3. Specifische Wärme von Flüssigkeiten, Flüssigkeitsmischungen und Lösungen . 269
4. Specifische Wärme von Gasen 309

XXIII. Lösungswärmen . 311

1. Lösungswärmen von Salzen und Verbindungswärmen mit Wasser . 312
2. Lösungswärme von Doppelsalzen 335
3. Lösungswärmen von Säuren, Basen, Alkoholen etc; von Gasen; von Flüssigkeiten in einander; Verbindungswärmen mit Wasser . 337
4. Einfluss der Temperatur auf Mischungs-, Lösungs- und Verdünnungswärmen . 350
5. Einfluss der Volumänderungen auf die Lösungswärme 353

XXIV. Neutralisationswärmen 356

1. Neutralisation der Säuren und Basicität derselben 356
2. Neutralisation der Basen 368
3. Einfluss der Temperatur auf die Neutralisationswärme 375
4. Bildungswärme von Salzen aus Säuren und Basen im ungelösten Zustande . 376
5. Thermochemische Untersuchung der Beschaffenheit von Lösungen ohne und mit Ueberschuss an Säure oder Base . . . 377

Seite

a. Krystallwasserhaltige Salze in Lösungen 377
b. Einwirkung des Wassers auf neutrale Salze 378
c. Einwirkung überschüssiger Säure auf die neutralen Salze in Lösungen . 381
d. Vertheilung einer Base zwischen verschiedenen überschüssigen Säuren in Lösungen . 384
e. Vertheilung einer Säure zwischen verschiedenen überschüssigen Basen in Lösungen . 387
f. Wechselzersetzungen verschiedener neutraler Salze in Lösungen . 388

XXV. Verbrennungswärmen und Bildungswärmen 390
1. Ableitung der Bildungswärmen chemischer Verbindungen aus den Verbrennungswärmen 390
2. Verbrennungswärmen der einzelnen Stoffe nebst Bildungswärmen . 394
3. Einige sonstige Bildungs- und Umsetzungswärmen 427

XXVI. Thermochemische Daten 448
1. Thermochemische Daten nach den Verbindungen der überschriebenen Elemente geordnet 448
2. Einige fernere thermochemische Daten 474
3. Ableitung weiterer nicht unmittelbar aufgeführter Werthe . . 487

XXVII. Abhängigkeit chemischer Vorgänge von den Energieänderungen . 490
1. Verschiedene Beispiele 490
2. Verhalten von Jod und von Brom gegen Schwefelwasserstoff . 502
3. Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Metalllösungen . . . 505
4. Gegenseitige Verdrängung des Sauerstoffs und der Haloïde aus einfachen Verbindungen 511
5. Mit Wärmeentbindung verknüpfte chemische Vorgänge, welche trotzdem nicht, oder nur in beschränktem Maasse stattfinden 523
6. Chemische Vorgänge unter Aufnahme von Energie 526
7. Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft galvanischer Combinationen von der Wärmeentwickelung durch die chemischen Vorgänge . 531

XXVIII. Temperaturänderungen durch chemische Vorgänge 536
1. Temperaturerhöhung, Verbrennungstemperaturen, Flammentemperaturen . 537
2. Temperaturerniedrigung, Kältemischungen 548

XXIX. Temperatur des Beginns chemischer Umsetzungen . 560
XXX. Energievorräthe für Arbeitsleistungen 562
XXXI. Schlussbemerkung 570

BAYERISCHE STAATS-BIBLIOTHEK MUENCHEN

EINLEITUNG

ZUM

GRUNDRISS DER THERMOCHEMIE VON 1869.

Die Thermochemie handelt von den gegenseitigen Beziehungen zwischen Wärme und chemischen Erscheinungen, oder zwischen chemischer Zusammensetzung und chemischen Vorgängen einerseits und Wärmeverhältnissen und Wärmeerscheinungen andererseits. Diese Wechselbeziehungen sind der Art, dass einmal gewisse Wärmeverhältnisse erfordert werden, um einen chemischen Vorgang einzuleiten und zu erhalten, und dass zum Anderen chemische Zusammensetzung und chemischer Vorgang selbst wiederum die Ursachen gewisser Wärmeerscheinungen sind.

Die folgende Darlegung der gegenseitigen Abhängigkeit der chemischen Vorgänge und der Wärme stützt sich auf die Grundanschauung, dass man unter Wärme nicht etwa eine besondere Substanz, den Wärmestoff (caloricum), zu verstehen habe, sondern dass die Wärme als eine Bewegungsform der Materie, des Stoffs, aufzufassen sei.

Während die mechanische Wärmetheorie, deren jetzige Entwickelung anfangs der 1840er Jahre durch R. Mayer, Joule und Andere begründet wurde, schon seit etwa einem Jahrzehnt eine ausgebreitete Bedeutung in der Physik gewonnen hat und gegenwärtig der vollständigen Beherrschung dieser Wissenschaft zustrebt, hat die Chemie von derselben bis jetzt nur wenig Nutzen gezogen. So gewiss aber Physik und Chemie nur Theile einer Naturwissenschaft sind und die Trennung beider nur eine willkürliche ist, die sich übrigens lange Zeit als fördernde Arbeitstheilung bewährt hat, eben so gewiss sind die von den Physikern schon gewonnenen und befestigten Anschauungen und Ergebnisse der mechanischen Wärmetheorie auch für die Chemie giltig und müssen ihre Anwendung auch auf die unter dem Namen der chemischen Vorgänge begriffenen Naturerscheinungen finden, wenn auch in etwas erweiterter Gestalt. In dieser Hinsicht möge an das Schicksal der chemischen Atomtheorie erinnert werden, welche lange Zeit von den Physikern

nicht als zwingend anerkannt wurde, bis mehr ins Einzelne gehende Forschungen und Erklärungen die Atomtheorie auch für die Physik unentbehrlich machten.

Da die mechanische Wärmetheorie selbst noch jung und in stetem Fortschreiten begriffen ist, so muss der Versuch der Anwendung ihrer Lehren auf chemische Erscheinungen seinerseits auch zu deren weiterem Ausbau und näherer Bestimmung beitragen. Wenn so die Betrachtung chemischer Vorgänge unter den Gesichtspunkten der mechanischen Wärmetheorie der weiteren Forschung fruchtbare Gebiete zu erschliessen verspricht, so erscheint dieselbe im Besonderen als der geeignetste Weg, die Chemie ihrem Endziele näher zu führen, sie zu einer Mechanik der Atome zu gestalten.

I. Materie; Atomtheorie[1]); Aequivalent.

Die gesammte heutige Naturwissenschaft fusst auf zwei Grundsätzen. Es sind dies: 1) der Grundsatz von der Unerschaffbarkeit und Unvernichtbarkeit der Materie, von der Beständigkeit der Materie; 2) der Grundsatz von der Unerschaffbarkeit und Unvernichtbarkeit der Energie, von der Beständigkeit der Energie.

Zur Erläuterung dieser beiden Hauptgrundsätze ist auf die allgemeinen Erfahrungen bezüglich der Materie und der Energie etwas näher einzugehen. Dabei wird der erstere Satz von der Beständigkeit der Materie sehr rasch ersichtlich werden, während die Bedeutung der Beständigkeit der Energie erst nach der vorgängigen Darlegung einiger Begriffe der Bewegungslehre erhellen wird.

Was nun zunächst die Materie anlangt, so ist die Chemie durch ihre Zerlegungsmittel bei gegenwärtig ungefähr 70 Stoffen angelangt, welche sie nicht ferner in ungleichartige Bestandtheile zu trennen vermag. Diese erfahrungsmässig einfachsten Körper nennt man deshalb unzerlegte Stoffe, Grundstoffe oder auch Elemente, ohne damit zu behaupten, dass dieselben wirklich absolut einfache seien. Von diesen 70 unzerlegten Stoffen findet sich die Mehrzahl in der Natur nicht isolirt, sondern nur in Verbindung mit anderen. Weitaus der grösste Theil der bekannten natürlich vorkommenden und künstlich dargestellten Körper ist zusammengesetzt, und es lassen sich stets durch Zerlegung derselben zwei oder mehrere der bekannten Elemente erhalten. Es hat aber die Erfahrung bis jetzt durchweg gezeigt, dass die elementaren Bestandtheile einer Verbindung stets wieder aus dieser in denselben Mengen und mit denselben Eigenschaften erhalten werden können, mit welchen sie die Verbindung eingingen. So ist der Zinnober ein Körper, welcher sich aus 32 Gewichtstheilen Schwefel und 200 Ge-

[1]) Für die Ableitung insbesondere der Unumgänglichkeit der chemischen Atomtheorie wurden benutzt: H. Kopp's theoretische Chemie von 1863; G. Th. Fechner's Atomenlehre von 1864; Aug. Kekulé's organische Chemie von 1861.

wichtstheilen Quecksilber zusammensetzt. Man nennt den Zinnober eine chemische Verbindung, weil er, abgesehen von anderen bezeichnenden Eigenschaften, z. B. unter dem Mikroskop als eine ganz gleichartige Masse erscheint. Welchen zersetzenden Einflüssen man den Zinnober auch unterwerfen mag, man erhält stets wieder Schwefel und Quecksilber in den angegebenen Gewichtsverhältnissen und mit je denselben Eigenschaften, welche beiden vor der Vereinigung zukamen. In gleicher Weise verhalten sich alle übrigen chemischen Verbindungen: man erhält aus ihnen nur dieselben elementaren Bestandtheile, aus welchen sie sich auch zusammensetzen, und zwar in unveränderter Menge.

Es sind nun schon dreiviertel Jahrhunderte, dass der Chemiker die zu untersuchenden Körper in allen Stadien der an ihnen wahrgenommenen Veränderungen auf die Wage zu legen pflegt. Dabei wurde niemals weder eine Gewichtszunahme noch eine Gewichtsabnahme der gesammten bei chemischen Vorgängen betheiligten Stoffe beobachtet. Die Summe der aus den chemischen Umsetzungen hervorgehenden Endproducte zeigte stets dasselbe Gewicht wie die ursprünglichen auf einander einwirkenden Körper.

Der genannte Zeitraum war gross genug, um allmälig ins allgemeine Bewusstsein die Erfahrung übergehen zu lassen, dass wir die Materie weder erschaffen noch vernichten können, sondern dass wir deren gegebene Menge nur verschieden anzuordnen, in verschiedene Gestalt zu bringen vermögen. Die Beständigkeit der Materie, der vorhandenen Stoffmenge, findet gegenwärtig unbestrittene Anerkennung, und wir sind längst gewohnt, in allen stofflichen Veränderungen nur eine verschiedene Anordnung vorhandener und ihrer Menge nach unwandelbarer Grundstoffe zu erblicken. Bei allen chemischen Untersuchungen wird die Unvernichtbarkeit und Unerschaffbarkeit, die Beständigkeit der Materie als selbstverständlich vorausgesetzt.

Aus der Unwandelbarkeit der Elemente hat man geschlossen, dass sie in Verbindungen mit allen ihren Eigenschaften fortbestehen. Eine Eigenschaft aller Elemente im freien Zustande ist aber selbständige Raumerfüllung, und es wäre deshalb mit diesem Fortbestehen der Elemente mit allen ihren Eigenschaften am verträglichsten die fernere Annahme, dass die einzelnen Elemente auch in ihren Verbindungen gesonderte Räume einnehmen, dass nicht etwa in dem Zinnober derselbe Raum, der von Quecksilber erfüllt wird, auch von Schwefel eingenommen werde, und so eine gegenseitige Durchdringung stattfinde; sondern dass die Räume, welche das Quecksilber erfüllt, gesondert sind von den Räumen, welche der Schwefel erfüllt, dass also jedem der beiden Elemente gesonderte Raumerfüllung zukomme. — Möchte aber auch hierin kein zwingender Beweggrund gesehen werden zur Annahme gesonderter Raumerfüllung für die elementaren Bestandtheile zusammengesetzter Körper, so wird diese Annahme dagegen durch andere Thatsachen zu einer unabweislichen.

Die Chemie kennt in grosser Zahl Körper, welche nach demselben Mengenverhältniss derselben elementaren Bestandtheile zusammengesetzt sind und trotzdem als ganz verschiedene chemische Individuen betrachtet werden müssen, indem sie den gleichen Einflüssen unterworfen, ein ganz verschiedenes Verhalten zeigen, z. B. unter der Einwirkung der nämlichen zersetzenden Substanz sich in verschiedener Weise zersetzen. Solcher isomerer Verbindungen giebt es z. B. eine grössere Anzahl, welche alle 58,8 Proc. Kohlenstoff, 9,8 Proc. Wasserstoff und 31,4 Proc. Sauerstoff enthalten. Es sind dies die Valeriansäure, das Methylbutyrat, das Aethylpropionat, das Propylacetat u. s. f. Dieselben unterscheiden sich schon durch ihren Geruch, ihre Dichte, ihre Siedepunkte. Beim Zusammenbringen mit der nämlichen zersetzenden Substanz, mit Kalihydrat, liefert der eine valeriansaures Kalium und Wasser, der andere buttersaures Kalium und Methylalkohol, ein dritter propionsaures Kalium und Aethylalkohol, ein vierter essigsaures Kalium und Propylalkohol u. s. f. Wir haben also hier mehrere, auch in ihrem chemischen Verhalten verschiedene Körper, trotzdem dieselben die gleichen Elemente in dem gleichen Mengenverhältniss enthalten.

Würde eine stetige Raumerfüllung statthaben, so liesse sich nicht einsehen, wie dieselben Elemente, nach demselben Mengenverhältnisse sich durchdringend, chemisch ganz verschiedene Körper liefern können. Dagegen giebt uns die Annahme gesonderter Raumerfüllung der einzelnen Bestandtheile von dem Bestehen isomerer Verbindungen eine einfache Vorstellung, indem sie uns die Verschiedenheit der aus gleich grossen Mengen derselben Elemente zusammengesetzten Körper durch eine verschiedene räumliche Anordnung, eine verschiedene Gruppirung dieser Elemente erklärt. Und eben hierin, in der Fähigkeit, das Bestehen isomerer Verbindungen zu erklären, liegt nicht sowohl die Berechtigung, sondern vielmehr, da keine andere Hypothese Gleiches leistet, die Nothwendigkeit der Annahme gesonderter Raumerfüllung für die Bestandtheile zusammengesetzter Körper.

Spricht man aber den Bestandtheilen chemischer Verbindungen gesonderte Raumerfüllung zu, so muss man nothwendig auch zur Annahme von Atomen schreiten. Betrachtet man nämlich irgend einen zusammengesetzten Körper, etwa wieder Zinnober! Zinnober besteht aus Schwefel und Quecksilber. Durch Zerreiben lässt sich derselbe in sehr kleine Theilchen bringen. Ein jedes derselben besteht noch aus Schwefel und Quecksilber, und zwar müssen letztere nach vorhiniger Folgerung als räumlich gesondert betrachtet werden. Denkt man sich nun die mechanische Theilung immer weiter fortgesetzt, so muss schliesslich eine Grenze eintreten, bei deren Ueberschreiten die Theilungsproducte nicht mehr wie vorher Zinnober, sondern etwas mit letzterem Ungleichartiges, etwa Schwefel und Quecksilber sein werden. Es wäre dann zwischen den ein Zinnobertheilchen zusammensetzenden Bestandtheilen Schwefel und Quecksilber durchgeschnitten worden. Man ist also durch fortgesetzt gedachte

Theilung des Zinnobers zu einer Menge gelangt, welche eine weitere Theilung nicht zulässt, ohne dass die Theilungsproducte mit dem der Theilung Unterworfenen, dem Zinnober, und unter sich ungleichartig werden. Diese Menge nennt man ein Atom Zinnober. Es versteht sich von selbst, dass dieses sogenannte Atom Zinnober noch einer chemischen Theilung in Schwefel und Quecksilber fähig ist.

Eine gleiche Betrachtung lässt für alle zusammengesetzten Körper die Annahme von Atomen als unabweisbar erscheinen, von kleinsten Mengen, welche einer weitern Theilung nicht fähig sind, ohne dass die Theilungsproducte unter sich und mit dem der Theilung Unterworfenen ungleichartig ausfallen. Die Atome bezeichnen mithin zunächst die kleinsten Mengen von Substanz, welche für sich bestehen oder selbständig Raum erfüllen.

Was die unzerlegten Körper, die Elemente anlangt, so stimmt der Begriff eines Atoms derselben mit dem Begriff eines Atoms der nachweisbar zusammengesetzten Körper überein, wenn man die Elemente für gleichfalls zusammengesetzt ausgiebt, wozu Manches berechtigt. Behauptet man dagegen die Einfachheit der Elemente, so ist als Atom die geringste ungetheilt bestehende Menge zu betrachten. Man wird also das elementare Atom ermitteln, indem man die geringsten Mengen der Elemente aufsucht, welche in einem Atom chemischer Verbindungen enthalten sind. So betrachtet man z. B. die ein Atom Zinnober zusammensetzenden Mengen einerseits von Quecksilber, andererseits von Schwefel als die Atome des Quecksilbers und Schwefels, als die geringsten Mengen von Quecksilber und Schwefel, welche als raumerfüllend in Betracht kommen.

Zugefügt muss hier noch werden, dass man bis jetzt nicht die absolute Grösse der Atome, sondern nur das Verhältniss der Gewichte der Atome verschiedener Körper zu erkennen vermag. Wenn man also sagt, das Atomgewicht des Quecksilbers sei 200, dasjenige des Schwefels 32, so soll dies nur heissen, das Atom des Quecksilbers sei $6^1/_4$ mal so schwer als das Atom des Schwefels.

Durch die eingehenderen Erkenntnisse der Wissenschaft hat es sich als nothwendig ergeben, zwei sogenannte Atome, zwei kleinste Mengen eines Körpers zu unterscheiden. Man bezeichnet als Molekül die kleinste Menge eines Körpers, welche im freien Zustande für sich besteht, sich als Ganzes bewegt und sonach auch bei chemischen Umsetzungen zur Wirkung kommen kann. Man bezeichnet als Atom die kleinste Menge eines Körpers, welche in einem Molekül seiner Verbindungen vorkommt.

Für zusammengesetzte Körper bezeichnen Atom und Molekül sehr häufig die gleiche relative Gewichtsmenge, indem z. B. dieselbe Menge Chlorwasserstoff, welche als kleinste im freien Zustande auftritt, auch als kleinste chemische Verbindungen eingeht. Dcch besteht andererseits z. B. ein Molekül Aethyl aus zwei Atomen Aethyl.

Dagegen ist für die Elemente das Molekulargewicht meistens das Doppelte des Atomgewichts. Doch giebt es auch Elemente, deren Molekül nicht aus zwei, sondern aus drei (Ozon) und vier (Phosphor, Arsen) gleichartigen elementaren Atomen zusammengesetzt ist. Bei noch anderen stellt das Atom zugleich auch das Molekül dar (Quecksilber, Cadmium).

Die Wege zu erläutern, auf welchen man das Atomgewichtsverhältniss besonders der unzerlegten Körper ermittelt hat, würde ohne ausführlicheres Eingehen auf zahlreiche chemische Thatsachen nicht möglich sein [1]). Es sei deshalb nur ganz im Allgemeinen erwähnt, dass man für die Feststellung der Atomgewichte der Elemente als Grundlage genommen hat das Mengenverhältniss, in welchem die Elemente chemische Verbindungen zusammensetzen, sowie besonders das Mengenverhältniss, in welchem die einzelnen Elemente sich in chemisch ähnlichen und isomorphen Verbindungen gegenseitig vertreten. Den zuverlässigsten Anhaltspunkt zur Bestimmung der Atomgewichte geben uns die relativ kleinsten Mengen der Elemente, welche in gleichen Volumen gas- oder dampfförmiger Verbindungen enthalten sind, da gleiche Gasvolume nach dem im Capitel V: „Gaszustand; Avogadro'sches Gesetz" entwickelten letztgenannten Gesetz eine gleiche Anzahl von Molekülen in sich schliessen und sonach die Molekulargewichte geben. Der Art abgeleitete Gasmoleküle und hieraus folgende Atomgewichte der in ihnen enthaltenen Elemente sind aufgeführt im Capitel VI: „Relatives Gewicht der Gasmoleküle und Elementatome". Auch die Wärmecapacität der Körper im festen Zustand hat man als Hilfsmittel zur Feststellung der Atomgewichte der Elemente benutzt auf Grund der im Capitel X besprochenen Beziehungen.

Diese Wärmecapacität in fester Form konnte als Hilfsmittel zur Feststellung der Atomgewichte der Elemente benutzt werden, da den durch die Atomgewichte gegebenen Gewichtsmengen der festen Elemente im freien Zustand annähernd gleiche Wärmecapacität zukommt nach dem Erfahrungsgesetz von Dulong und Petit (siehe die letzten Seiten des Capitels X) und diese Wärmecapacität auch in festen Verbindungen fortdauert nach der Regel von Neumann (siehe die Zusammenstellungen im Capitel XXII, 1.).

Dagegen hat die Wärmecapacität in Gasform, insbesondere des Quecksilberdampfes, das Verhältniss der Molekulargewichte der in Gasform bekannten Körper zu den Atomgewichten der Elemente erst mit Sicherheit erkennen lassen (siehe den Schluss des Capitels VI: „Relatives Gewicht der Gasmoleküle und Elementatome").

In den chemischen Verbindungen sind die durch die nachstehend angegebenen Gewichtsmengen bezeichneten elementaren Atome

[1]) Siehe hierüber z. B. Alex. Naumann's „Grundlehren der Chemie" von 1879, S. 12 bis 31.

mit einander vereinigt. Die Ursache dieser Vereinigung kennt man nicht und nimmt deshalb als solche eine besondere Kraft, die chemische Verwandtschaft an. Die Atome der verschiedenen Elemente zeigen aber bezüglich des Umfangs dieser Verwandtschaft nicht alle gleichen Werth. Während nämlich von den Elementen der ersten Gruppe ein Atom des einen Elementes sich mit einem Atom eines anderen zu einer chemischen Verbindung vereinigt, erfordert ein Atom eines Elementes der zweiten Gruppe zwei Atome eines Elementes der ersten Gruppe, um eine chemische Verbindung zu bilden, u. s. f., wie folgende Beispiele zeigen:

HCl	H_2O	H_3N	H_4C
Salzsäure	Wasser	Ammoniak	Sumpfgas

Wie man nun das Atomgewicht des Wasserstoffs = 1 setzt, so schreibt man auch bezüglich des Umfangs der chemischen Verwandtschaft dem Wasserstoffatom und somit jedem Atom der Elemente der ersten Gruppe eine Verwandtschaftseinheit oder Bindungseinheit zu. Es kommen dann jedem Atom der Elemente der zweiten Gruppe zwei Verwandtschaftseinheiten zu u. s. f. Die Elemente der ersten Gruppe nennt man einwerthige (univalente), diejenigen der zweiten Gruppe zweiwerthige (bivalente) u. s. f. Auf der Erkenntniss der Werthigkeit der Elementatome[1]) beruhen die heutigen Anschauungen über die Constitution der chemischen Verbindungen.

Complicirtere Verbindungen lassen sich in der Weise auffassen, als enthielten sie an Stelle eines einwerthigen Elementatoms ein einwerthiges Radical, d. h. eine Atomgruppe, welche noch eine freie Verwandtschaftseinheit bietet, an Stelle eines zweiwerthigen Elementatoms ein zweiwerthiges Radical u. s. f. Eine mehr ins Einzelne gehende Betrachtung der Constitution chemischer Verbindungen hat schliesslich die Bindung jedes einzelnen elementaren Atoms vermöge der ihm zukommenden Verwandtschaftseinheiten oder Bindungseinheiten zu erörtern. Als Anhaltspunkte zur Beurtheilung dienen hierbei die Bildungsweisen und Zersetzungsweisen und sonstige Eigenschaften der chemischen Verbindungen.

Nachfolgende Zusammenstellung giebt die Atomgewichte der nach ihrer Werthigkeit geordneten Elemente, und für die in Gasform bekannten auch die Molekulargewichte. Für die durch gesperrten Druck ausgezeichneten stützt sich die Werthigkeit auf in Gasform beständige Verbindungen. Ausser den verzeichneten 66 Elementen bieten einige weitere bis jetzt keine genügenden Anhaltspunkte zur Aufstellung des Atomgewichts, nämlich Jargonium, Mosandrum, welches mit dem früheren Terbium identisch sein soll, Philippium, Decipium und Norwegium,

[1]) Näheres über Werthigkeit siehe z. B. in Alex. Naumann's „Grundlehren der Chemie" von 1879, S. 39 ff.

von welchen übrigens eines oder das andere hinsichtlich des Bestehens noch ebenso zweifelhaft sein dürfte, wie Holmium, Thulium und Samarium.

Einwerthige Elemente.

Element	Atom	Molekül
Wasserstoff	H = 1	H_2 = 2
Chlor	Cl = 35,5	Cl_2 = 71
Brom	Br = 80	Br_2 = 160
Jod	J = 127	S_2 = 254
Fluor	Fl = 19	Fl_2 = 38
Thallium	Tl = 204	—
Silber	Ag = 108	—
Kalium	K = 39	—
Natrium	Na = 23	—
Lithium	Li = 7	—
Cäsium	Cs = 133	—
Rubidium	Rb = 85,4	—

Zweiwerthige Elemente.

Element	Atom	Molekül
Sauerstoff	O = 16	O_2 = 32
Schwefel	S = 32	S_2 = 64
Selen	Se = 79	Se_2 = 158
Tellur	Te = 128	Te_2 = 256
Quecksilber	Hg = 200	Hg = 200
Zink	Zn = 65	—
Kupfer	Cu = 63,5	—
Cadmium	Cd = 112	Cd = 112
Magnesium	Mg = 24	—
Calcium	Ca = 40	—
Strontium	Sr = 87,6	—
Baryum	Ba = 137	—

Dreiwerthige Elemente.

Element	Atom	Molekül
Stickstoff	N = 14	N_2 = 28
Phosphor.	P = 31	P_4 = 124
Arsen	As = 75	As_4 = 300
Antimon	Sb = 120	—
Wismuth	Bi = 210	—
Bor.	Bo = 11	—
Indium	In = 113,4	—
Gold	Au = 197	—

Vierwerthige Elemente.

Element	Atom	Molekül
Kohlenstoff.	C = 12	—
Silicium	Si = 28	—
Zirkonium.	Zr = 90	—
Titan	Ti = 50	—
Zinn	Zn = 118	—
Thorium	Th = 231	—
Blei	Pb = 207	—
Vanadium	V = 51,3	—
Eisen	Fe = 56	—
Mangan.	Mn = 55	—
Chrom	Cr = 52,4	—
Nickel.	Ni = 59	—
Kobalt	Co = 59	—
Aluminium	Al = 27,4	—
Scandium.	Sc = 44	—
Gallium.	Ga = 70	—
Didym	Di = 145	—
Lanthan	La = 139	—

Element	Atom	Molekül
Cerium	Ce = 138	—
Yttrium.	Y = 91	—
Erbium	Er = 166	—
Ytterbium	Yb = 173	—
Beryllium.	Be = 13,7	—
Palladium	Pd = 106	—
Ruthenium	Ru = 104	—
Rhodium	Rh = 104	—
Platin.	Pt = 197	—
Iridium	Ir = 198	—
Osmium	Os = 199	—
Uran	Ur = 180	—

Fünfwerthige Elemente.

Element	Atom	Molekül
Niobium	Nb = 94	—
Tantal	Ta = 182	—
Molybdän	Mo = 96	—

Sechswerthiges Element.

Element	Atom	Molekül
Wolfram	Wo = 184	—

Streng genommen, beziehen sich die vorstehenden Atomgewichte zwar auf das Atomgewicht des Sauerstoffs O = 16, nicht aber zugleich auch genau auf das Atomgewicht des Wasserstoffs H = 1, welch letztere Beziehung auf Wasserstoff als Einheit ursprünglich eigentlich beabsichtigt war. Der Feststellung der Zahlenwerthe liegt nämlich in erster Linie zu Grunde die Ermittelung des Zusammensetzungsverhältnisses

der Oxyde von Metallen und Metalloiden, sowie von sauerstoffhaltigen Salzen. Hierbei wurde für die betreffenden Berechnungen das Atomgewicht des Sauerstoffs O = 16 gesetzt. Unterdess hat aber eine genauere Untersuchung der Zusammensetzung des Wassers für die Molekularformel H_2O ergeben, dass, wenn O = 16, dann H = 1,0025, oder, wenn H = 1, dann O = 15,96 sein würde. Diese mit der grössten Sorgfalt ausgeführte und auf weitere Elemente ausgedehnte Arbeit[1]) hat folgende Atomgewichtszahlen genauer bestimmt.

Bezogen auf Sauerstoff, O = 16			Bezogen auf Wasserstoff, H = 1		
Wasserstoff	H	= 1,0025	Sauerstoff	O	= 15,960
Stickstoff	N	= 14,044	Stickstoff	N	= 14,009
Chlor	Cl	= 35,457	Chlor	Cl	= 35,368
Brom	Br	= 79,951	Brom	Br	= 79,750
Jod	J	= 126,840	Jod	J	= 126,533
Kalium	K	= 39,137	Kalium	K	= 39,040
Lithium	Li	= 7,022	Lithium	Li	= 7,004
Natrium.	Na	= 23,043	Natrium	Na	= 22,980
Silber	Ag	= 107,930	Silber[1])	Ag	= 107,660
Kohlenstoff	C	= 12,00			
Schwefel	S	= 32,074			
Blei	Pb	= 206,9			

Die atomistische Betrachtungsweise steht nicht sowohl mit den vorliegenden chemischen Thatsachen in Einklang, sondern wird vielmehr geradezu von denselben gefordert. Hierin liegt der natürliche Grund, warum die Chemiker so allgemein an der Atomtheorie festhalten. Die Atomtheorie wurde in der Chemie von Dalton[2]) zuerst durchgeführt zwischen 1804 und 1808. Wenn sie auch von Anderen vielfach früher ausgesprochen worden war, so wurde doch von denselben ihre Berechtigung und Anwendbarkeit nicht an den Thatsachen nachgewiesen. Seit ihrer Einführung hat die Atomtheorie in der grossen Zahl fortwährend zu Tage geförderter Thatsachen bis jetzt keine einzige gefunden, welche ihr entgegensteht; sie wurde vielmehr durch alle seitherigen Erfahrungen stets fester begründet und weiter ausgebildet. Durch sorgfältige Vergleichung der durch zahlreiche Versuche ermittelten mannigfachen Thatsachen ist nach und nach eine neue Seite der Atomtheorie erschlossen, die Erkenntniss des Umfangs der chemischen Verwandtschaft der elementaren Atome, ihrer Werthigkeit (Quantivalenz), angebahnt und

[1]) J. S. Stas, Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen, über die Atomgewichte und ihre gegenseitigen Verhältnisse (übersetzt von L. Aronstein, Leipzig, 1867); im Ausz. Jahresber. für Chemie f. 1865, 16 u. f. 1867, 15 oder Alex. Naumann's allgem. u. physikal. Chemie 34 bis 37.

[2]) Vgl. H. Kopp, Geschichte der Chem. 1841, **1**, 365; **2**, 388.

erreicht worden. Die Chemie hat somit in der letzten Zeit eine Leistung mehr aufzuweisen in der Erforschung der Eigenschaften der elementaren Atome, derjenigen Grössen, welche sie bis jetzt als die allein beständigen und unveränderlichen Bausteine ansehen muss, aus welchen sich die übrigen wandelbaren Stoffe zusammensetzen. Sie ist mithin ihrem Ziele um einen Schritt näher gerückt, das nach dem gegenwärtigen Stand der Wissenschaft in nichts Anderem gesehen werden kann, als in der Zurückführung der chemischen Erscheinungen auf unveränderliche Eigenschaften unwandelbarer Atome.

Man kann nun freilich nicht behaupten, dass die für die Chemiker bis jetzt unzerlegbaren Körper wirklich absolut einfache Stoffe seien. Im Gegentheil dürfte man mit hinreichendem Grunde vermuthen, dass die bisher als Elemente bezeichneten Körper ihrerseits wiederum zusammengesetzt seien. Es können aber dahin einschlägige Betrachtungen weder an den Zielen der Chemie etwas ändern, die sich zunächst an das thatsächlich Gegebene halten muss, noch würde selbst der thatsächliche Nachweis des Zusammengesetztseins der jetzigen Elemente im Geringsten die chemische Atomtheorie gefährden können, die ja gerade von zusammengesetzten Körpern sich ihren Begriff des Atoms herleitet.

Ueberhaupt fusst die chemische Atomtheorie, wie ausreichend gezeigt wurde, zunächst auf rein chemischen Betrachtungen, wenn sie sich auch in zweiter Linie bei Feststellung der Atomgewichte und Molekulargewichte auf physikalische Eigenschaften der Körper stützt.

So gut wie nichts hat aber die chemische Atomtheorie mit der schon von Leucipp und Demokrit aufgestellten atomistischen Lehre gemein, welche vielfach bekämpft wurde und wird, freilich mitunter in dem Wahne, als ob durch deren Widerlegung der heutigen Naturlehre, insbesondere der Chemie ein gewaltiger Stoss versetzt werde. Während nämlich die demokritischen Atome die unveränderlich letzten, nicht weiter theilbaren Bestandtheile aller körperlichen Dinge sein sollen, sind die chemischen Atome entweder, wie die elementaren, nur ungetheilt oder, wie diejenigen zusammengesetzter Körper, geradezu theilbar; während ferner die Qualität der demokritischen Atome bis auf Gestalt und Grösse gleich aber unbekannt ist, sind die Eigenschaften der chemischen Atome verschiedener Körper ungleich aber grossentheils bekannt. Es sind also demokritische und chemische Atomtheorie so grundverschieden, wie atomistische Lehren es überhaupt nur sein können. Denjenigen, welche mit der Atomlehre des Leucipp und Demokrit zugleich die Atomtheorie der heutigen Naturwissenschaft widerlegt zu haben wähnen, kann man mit Fechner zurufen: „um sie (die Hauptgründe des atomistischen Standpunkts) zu bestreiten oder nur zu beurtheilen, gilt es jedenfalls erst, sie zu kennen.“

Und wenn mit Recht, wie jedem Atomistiker, so auch dem Chemiker der Vorhalt gemacht werden kann, dass er seine Atome nicht einzeln aufzuweisen vermöge, so muss es gewiss der Chemie um so höher angerech-

net werden, dass sie trotzdem Eigenschaften ihrer Atome, wie relatives Gewicht und relative Werthigkeit, in Zahl und Maass auszudrücken vermag, zum neuen Beleg, „dass der Forschung nirgends eine ewige Grenze, wenn auch ewig eine Grenze gesteckt ist.“

Soll in Kurzem die Leistungsfähigkeit der Atomenlehre bezeichnet werden, so mag dies am passendsten mit den Worten Fechner's geschehen: „Der Atomistiker kann verschiedene Dichtigkeit, Härte, Elasticität, Blätterdurchgänge, Ausdehnung durch die Wärme, Krystallform, Aggregatzustände, chemische Proportionen, Isomerie u. s. w. unter einfachen, klaren und klar darstellbaren Gesichtspunkten verknüpfen und denselben Principien des Gleichgewichts und der Bewegung unterordnen, auf welche er auch sonst überall Klarheit, Präcision und Ableitungen zu gründen vermag, auf welche sich überhaupt die physikalische Methode stützt“ [1]).

In dieser Leistungsfähigkeit liegt nicht nur die Berechtigung, sondern auch, da bis jetzt keine andere Theorie Gleiches zu bieten vermag, die Nothwendigkeit der Atomenlehre.

Sonach können die Atome verschiedener Elemente eine verschiedene aber für dasselbe Element constante, Werthigkeit besitzen, welche von 1 bis 6 geht. Ein Atom Thallium, $Tl = 204$ Gewichtstheile, ist einwerthig; es verbindet sich mit einem Atom eines anderen einwerthigen Elements, z. B. mit einem Atom Chlor, $Cl = 35{,}5$ Gewichtstheile, zu Thalliumchlorid, $TlCl = 204 + 35{,}5 = 239{,}5$ Gewichtstheile. Ein Atom Zink, $Zn = 65$ Gewichtstheile, ist zweiwerthig; es verbindet sich mit zwei Atomen Chlor, $Cl_2 = 2 . 35{,}5$ Gewichtstheile, zu Zinkchlorid, $ZnCl_2 = 65 + 2 . 35{,}5 = 136$ Gewichtstheile.

Statt stets die durch die Atomgewichte und Molekulargewichte gegebenen Mengen der Elemente und ihrer Verbindungen in Betracht zu ziehen, pflegt man für gewisse Zwecke solche Mengen zu vergleichen, welche von gleichem chemischem Wirkungswerth, welche äquivalent sind. Es wird dies auch in diesem Werke hin und wieder, z. B. gelegentlich der Besprechung der Neutralisationswärmen von Säuren und Basen geschehen. So ist hinsichtlich der Verbindung mit Chlor ein Atom, 204 Gewichtstheile, Thallium äquivalent mit einem halben Atom, $\frac{65}{2}$ Gewichtstheilen, Zink. Diese Mengen beider Metalle verbinden sich mit je ein Atom, mit 35,5 Gewichtstheilen, Chlor.

Bezeichnet man die durch die Atomgewichte der einwerthigen Elemente gegebenen Mengen derselben als je ein Aequivalent, setzt man für die einwerthigen Elemente das Aequivalentgewicht gleich dem Atomgewicht, so ist ein Aequivalent der zweiwerthigen Elemente im Allgemeinen durch das halbe Atomgewicht gegeben. Th ist

[1]) G. Th. Flechner, Atomenlehre, 1864, S. 44.

äquivalent $^1/_2 Zn$ in den Verbindungen ThCl und $Zn_{1/2}Cl$. Man sagt auch weiter, ein Atom Chlor sei äquivalent einem Atom Thallium, aber einem halben Atom Zink, weil dasselbe mit diesen Mengen beider Metalle neutrale Salze bildet. Die durch die Formeln ThCl und $Zn_{1/2}Cl$ gegebenen Mengen der beiden Salze Thalliumchlorid und Zinkchlorid werden wiederum als je ein Aequivalent Salz ausdrückend bezeichnet. Sie enthalten äquivalente Mengen Metall und Chlor und bedürfen z. B. für die Umwandlung in Sulfate gleicher Mengen Schwefelsäure unter Entbindung von einem Aequivalent Salzsäure, von HCl.

Hiernach bezeichnet die Molekularformel ThCl des Thalliumchlorids ein Aequivalent Salz, und die Molekularformel $ZnCl_2$ des Zinkchlorids zwei Aequivalente Salz. Das aus einem Aequivalent Chlorid bei der Umwandlung in Sulfat frei gewordene Aequivalent Salzsäure bedurfte zu seiner Verdrängung eine gleichwerthige Menge Schwefelsäure, also ein Aequivalent. Dieses ist durch das halbe Molekül $^1/_2 H_2SO_4$ gegeben, da das ganze Molekül H_2SO_4 zwei Aequivalente Metall bindet unter Bildung von zwei Aequivalenten eines neutralen Salzes, z. B. von Th_2SO_4 oder $ZnSO_4$.

Die Menge einer Base, welche durch ein Aequivalent Salzsäure, HCl, oder Schwefelsäure, $^1/_2 H_2SO_4$, neutralisirt wird, nennt man ebenfalls ein Aequivalent. So ist ein Aequivalent Natron $= {}^1/_2 Na_2O$, ein Aequivalent Kalk $= {}^1/_2 CaO$, ein Aequivalent Antimonoxyd $= {}^1/_6 Sb_2O_3$, ein Aequivalent Kupferoxyd $= {}^1/_2 CuO$, ein Aequivalent Kupferoxydul $= {}^1/_2 Cu_2O$.

Die letzten Beispiele lehren zugleich, dass verschiedene Mengen des nämlichen Körpers unter einander und mit der nämlichen Menge anderer Körper äquivalent sein können. Vergleicht man zwei Aequivalente Kupferoxyd, CuO, mit zwei Aequivalenten Kupferoxydul, Cu_2O, so ist ein Atom Kupfer in dem ersten äquivalent mit zwei Atomen Kupfer in dem zweiten. Beide verschiedenen Mengen Kupfer verbinden sich mit der gleichen Menge Sauerstoff, in dem einen Falle zu zwei Aequivalenten Oxyd, in dem anderen Falle zu zwei Aequivalenten Oxydul. Es sind also äquivalent in ihren Oxyden Na mit $^1/_2 Ca$ mit $^1/_6 Sb_2$ oder $^1/_3 Sb$, mit $^1/_2 Cu$ im Oxyd und mit $^1/_2 Cu_2$ oder Cu im Oxydul.

Während also das Atomgewicht des nämlichen Elements eine an sich unveränderliche Grösse darstellt, kann das Aequivalentgewicht für zwei- und mehrwerthige Elemente verschieden sein, je nach der Zusammensetzung der Verbindungen, welche man in Betracht zieht oder mit einander vergleicht.

II. Energie.

Der zweite Grundsatz der Naturwissenschaft, der Satz von der Unerschaffbarkeit und Unvernichtbarkeit der Energie, von der Beständigkeit der Energie, bezieht sich auf die Bewegungen der Materie, und zwar nicht nur auf die wirklich stattfindenden Bewegungen, sondern auch auf die möglichen Bewegungen, welche bedingt sind durch die räumliche Anordnung der Materie.

Bewegung kann in verschiedenen in einander umwandelbaren Formen sich darstellen. Man unterscheidet die Gesammtbewegung grösserer Massen und die Bewegungen von Molekülen und Atomen. Die letzteren Bewegungen der unsichtbaren Körperbestandtheile werden jetzt in ihren verschiedenartigen Aeusserungen als die Ursache der Wärme, der Elektricität und überhaupt solcher Erscheinungen betrachtet, welchen man früher unwägbare Stoffe zu Grunde zu legen pflegte. Wenn man nun auch noch nicht dahin gelangt ist, die den verschiedenen einzelnen Erscheinungen zugehörigen Arten der Bewegung genau zu erkennen, so hat sich doch gezeigt, dass bei allen gegenseitigen Umwandlungen von Bewegungen die sogenannte lebendige Kraft, die Energie der Bewegung, die kinetische Energie, unverändert erhalten bleibt. Hört irgend welche Bewegung auf, ohne in eine andere Bewegung von gleicher lebendiger Kraft oder Energie verwandelt worden zu sein, so lässt sich dafür stets die Erzeugung der — in der Lage der materiellen Theile, in ihrer Configuration begründeten — Bedingungen für eine gleichwerthige Bewegung, die Verwandlung in sogenannte potentielle Energie von gleichem Betrag nachweisen. Die Schaffung der letzteren darf als eine Aufspeicherung von Bewegung bezeichnet werden, durch welche die Erzeugung anderer Bewegungen von gleicher lebendiger Kraft oder eine entsprechende Arbeitsleistung ermöglicht wird, und zwar häufig für beliebige Zeitpunkte.

Die nähere Bestimmung und eingehende Erörterung der angedeuteten Begriffe und Beziehungen ist jedoch anzubahnen durch eine, wenn auch kurze, Darlegung einiger einschlägigen Grundbegriffe der Bewegungslehre [1]).

Aendert ein materielles Theilchen seine Lage in Beziehung auf andere materielle Theilchen, wird es dislocirt, so kann es dies nur thun, indem es längs eines Weges oder einer Bahn von einer Lage in die andere hinüberwandert. Dabei wird jeder Punkt der Bahn mindestens einmal während der Bewegung passirt, das Theilchen beschreibt eine stetige Bahn. Sind die Lageänderungen, die Dislocationen, in gleichen

[1]) Unter besonderer Benutzung von J. C. Maxwell, Substanz und Bewegung, übersetzt von E. v. Fleischl, 1879.

Zeitabschnitten einander gleich und gleich gerichtet, so bewegt sich das Theilchen mit constanter oder gleichmässiger Geschwindigkeit.

Die Geschwindigkeit des Theilchens, der Grad oder das Maass der Bewegung desselben, wird ausgedrückt durch den in der Zeiteinheit, der Secunde, zurückgelegten, in Längeneinheiten, Metern, gemessenen Weg. Eine veränderliche Geschwindigkeit wird für jeden Moment ausgedrückt durch die Strecke, welche in der Zeiteinheit zurückgelegt werden würde, wenn die in jenem Moment dem Theilchen zukommende Geschwindigkeit gleich bleiben würde. Eine Geschwindigkeitsveränderung wird Beschleunigung genannt. Ein constanter Grad der Beschleunigung, eine in gleichen Zeiten gleich grosse Beschleunigung, wird durch die Gesammtbeschleunigung in der Zeiteinheit ausgedrückt. Ist aber der Grad der Beschleunigung veränderlich, so wird sein Werth in einem gegebenen Momente ausgedrückt durch die Gesammtbeschleunigung während der Zeiteinheit, wenn die Beschleunigung constant und gleich derjenigen in jenem Momente wäre.

Unter Kraft versteht man die Ursache von Bewegungen der Materie, der aus materiellen Theilchen zusammengesetzten Körper. Nun ist für zwei Körper die Menge der Materie, die Masse gleich, wenn gleiche Kräfte, gleiche Bewegungsursachen, bei ihrer Einwirkung auf die beiden Körper in gleichen Zeiten gleiche Veränderungen der Geschwindigkeit hervorbringen. Erfahrungsmässig werden nun Körper von gleicher Masse bei gleicher Lage zur Erde in gleicher Weise gegen die Erde angezogen, aus welchen Stoffen sie auch bestehen mögen. Dabei ist ferner unter denselben Umständen die Beschleunigung nicht sowohl verschieden grosser Stücke desselben Stoffs, sondern auch beliebiger Mengen verschiedener Stoffe gleich gross. Die Ursache des Fallens schreibt man einer Anziehung zwischen der Erde und ihren Theilen zu, die man als Schwere bezeichnet und als einen besonderen Fall der wechselseitigen Anziehung aller Körper in der Natur, der Gravitation, betrachtet. Die Gravitation, oder insbesondere die Schwere, äussert sich als Druck oder Zug, in Folge dessen eine Annäherung der Erde und ihrer Theile, das Fallen der Körper stattfindet. Steht dem freien Fall eines Körpers ein Hinderniss entgegen, so erfährt die Unterlage den Druck oder das Aufhängemittel den Zug.

Da also die Beschleunigung in Folge der Schwere für beliebige Mengen beliebiger Stoffe stets gleich gross ist, so ist der Druck, welchen die Körper in Folge der Schwere erfahren, ihrer Masse proportional und unabhängig von ihrer stofflichen Beschaffenheit. Auf diese Erfahrungsthatsachen gründet sich das übliche Verfahren des Messens von Massen. Man vergleicht mittelst der Wage den Druck eines Körpers mit demjenigen einer ursprünglich willkürlich gewählten Masse, welche man Gewichtseinheit nennt. Als solche dient das Kilogramm, ein in den Archives etc. aufbewahrtes, von Borda angefertigtes Stück Platin. Dasselbe soll sein die Masse von 1 cdcm = 1000 ccm destillirten Wassers

von 4°. Somit bezeichnet ein Gramm, 1 g, welches die gewöhnlich von dem Chemiker benannte Masseneinheit ist, die Masse von 1 ccm Wasser bei seiner grössten Dichte.

Wenn ein Körper, dessen Masse zu bestimmen ist, denselben Druck ausübt wie die Gewichtsstücke, so ist die Masse desselben gleich derjenigen der Gewichte, unabhängig vom Orte, wo die Wägung vorgenommen wird, indem sich Aenderungen der Schwere in gleicher Weise auf die Gewichte wie auf den abzuwägenden Körper erstrecken. Beim Wägen kommt es also auf den absoluten Werth des Drucks nicht an, sondern nur auf Ermittelung der Zahl der Gewichtseinheiten, welche unter denselben Verhältnissen denselben Druck ausüben, also dieselbe Masse besitzen wie der abzuwägende Körper.

Die Krafteinheit ist diejenige Kraft, welche bei der Einwirkung auf die Masseneinheit während der Zeiteinheit die Einheit der Geschwindigkeit erzeugt. Die durch den freien Fall zu Paris nach einer Secunde erlangte Geschwindigkeit eines Kilogramms beträgt 9,80896 m, abgerundet 9,809 m oder 9,8 m. Die Kraft, welche es fallen macht, die Intensität der Schwere, beträgt demnach 9,8 Krafteinheiten oder Dynen.

Es ist vielfach üblich, eine Kraft mit dem Gewicht eines Körpers zu vergleichen und von einer Kraft von so und so viel Kilogramm zu sprechen. Man will hiermit sagen, dass der in einer gewissen Kraft sich darstellende Druck oder Zug dem durch so und so viel Kilogramm Masse in Folge der Schwere ausgeübten Druck gleich kommt. Man nennt dies die Bemessung der Kraft nach Gravitationsmaass. Aber man muss dabei bedenken, dass der Druck eines Kilogramms z. B. in hohen Breitegraden grösser ist als am Aequator und daher die Angaben nach Gravitationsmaass mit der Beschleunigung der Schwere g an dem betreffenden Ort, für Paris mit 9,8, zu multipliciren sind, um die streng vergleichbaren, oben definirten Krafteinheiten zu erhalten.

Die Wirkung einer gegebenen Kraft auf einen Körper hängt nicht von der Bewegung ab, die der Körper schon hat. Ebenso wenig wird diese Wirkung beeinflusst durch die gleichzeitige Wirkung anderer Kräfte auf denselben Körper.

Der Gesammteffect einer Kraft auf einen Körper beim Ertheilen von Geschwindigkeit an ihn, d. h. die Gesammtbeschleunigung ist proportional der Kraft und der Zeit, während welcher die Kraft ununterbrochen wirkt. Das Product der Zeitdauer der Einwirkung einer Kraft in ihre Intensität, wenn diese constant ist, oder in ihre mittlere Intensität, wenn sie veränderlich ist, wird der Impuls der Kraft genannt. Der Impuls wird gemessen durch die der Masseneinheit ertheilte Geschwindigkeit. Die Kraft, welche erfordert wird, um an einem Körper eine gegebene Geschwindigkeitsänderung in einer gegebenen Zeit hervorzubringen, ist proportional der Anzahl Masseneinheiten, aus welchen der Körper besteht. Das Product der Anzahl Masseneinheiten eines Körpers in die Anzahl von Einheiten der Geschwindigkeit, mit der er sich bewegt, heisst das

Moment des Körpers oder die Bewegungsgrösse. Die Richtung des Moments ist dieselbe wie die der Geschwindigkeit, und da die Geschwindigkeit nur in Beziehung auf irgend einen Vergleichspunkt bewerthet werden kann, so hängt auch der Werth des Momentes in jedem einzelnen Falle von der Wahl des Vergleichspunkts ab. Die Veränderung des Momentes eines Körpers ist numerisch gleich dem Impuls, durch welchen sie hervorgebracht wird, und stimmt in ihrer Richtung mit dem Impuls überein.

Arbeit wird geleistet durch Ueberwindung von Widerstand. Die Grösse der Arbeitsleistung wird gemessen durch das Product der widerstehenden Kraft P und des Weges S, auf welchem diese Kraft überwunden wird. Man nimmt als Maasseinheit für Arbeitsleistungen das Meterkilogramm, mkg, d. i. diejenige Arbeit, welche geleistet wird, wenn man 1 Kilogramm 1 Meter hoch hebt. Hebt man 1 Kilogramm 5 Meter hoch, oder 5 Kilogramm 1 Meter hoch, so verrichtet man eine Arbeit von $1 \,.\, 5 = 5 \,.\, 1 = 5$ Meterkilogramm. Hebt man 5 kg 4 m hoch, oder auch 4 kg 5 m hoch, so verrichtet man eine Arbeit von $5 \,.\, 4 = 4 \,.\, 5 = 20$ mkg. Allgemein beträgt die Arbeitsleistung PS mkg oder gPS Meterdynen. Eine derartige Schätzung von Arbeitsleistungen ist längst üblich. Um die Reibung der auf den Chausseen oder auf den Schienen sich bewegenden Fuhrwerke oder Eisenbahnwagen zu überwinden, ist ein gewisser Druck nöthig, der im Verhältniss zur Last steht. Demgemäss lassen sich Frachtfuhrleute wie Eisenbahnverwaltungen unter sonst vergleichbaren Verhältnissen die Beförderung von Fracht sowohl nach Gewicht als nach Meilenzahl vergüten, sie berechnen also als Arbeitsleistung das Product des Drucks in den Weg. Der Arbeitswerth des fliessenden Wassers, welches z. B. ein Mühlrad treiben soll, wird in gleicher Weise bestimmt durch das Product der in einer gewissen Zeit verfügbaren Wassermenge in das verwendbare Gefälle. Die Arbeit des Wassers setzt sich um in die Bewegung des Mühlrads, d. h. wir haben in dem sich bewegenden Mühlrad denselben Arbeitsvorrath, wie in dem Wasser, bevor es fiel. Ein Arbeitsvorrath kann also auch in der Weise benutzt werden, dass eine Masse nicht gehoben, sondern ihr eine gewisse Geschwindigkeit mitgetheilt wird. In ähnlicher Weise verrichten die durch Entzündung von Schiesspulver sich entwickelnden Gase eine Arbeit, indem sie auf die Flintenkugel drücken und ihr eine gewisse Geschwindigkeit ertheilen. Die von den Pulvergasen geleistete Arbeit bestimmt sich wiederum durch das Product des auf die Flintenkugel ausgeübten Drucks in die Wegstrecke, auf welcher dieser Druck ausgeübt wurde, d. h. in die Länge des Flintenrohrs. Der in dem verbrauchten Schiesspulver gelegene Arbeitsvorrath findet sich wieder in der Bewegung der Flintenkugel. Um dieser ihre Geschwindigkeit zu entziehen, ist dieselbe Arbeit, nur in entgegengesetzter Richtung, nöthig, welche aufgewandt wurde, um ihr die erlangte Geschwindigkeit zu ertheilen. Aus der Masse und der Geschwindigkeit der Flin-

tenkugel lässt sich rückwärts die zur Hervorbringung der Bewegung von den Pulvergasen geleistete Arbeit ableiten. Der im Vorhergehenden veranschaulichte Zusammenhang zwischen einer Arbeit einerseits und der durch ihren Verbrauch bewegten Masse und der dieser ertheilten Geschwindigkeit andererseits ist nämlich folgender Weise mathematisch feststellbar.

Auf einen Körper von der Masse M wirke eine Kraft von K Dynen in der Richtung seiner Bewegung während T Zeiteinheiten. Seine Geschwindigkeit sei zu Beginn des Zeitintervalls V und am Ende V_1 und die währenddess zurückgelegte Strecke S. Sein Anfangsmoment ist MV, sein Endmoment MV_1; also der Zuwachs des Momentes $M(V_1 - V)$. Dieser Zuwachs ist nach S. 19 gleich dem Impuls KT der während der Zeit T wirkenden Kraft K. Also

$$KT = M(V_1 - V) \quad \text{. (1)}$$

Da die Geschwindigkeit gleichförmig mit der Zeit wächst, so ist die mittlere Geschwindigkeit das arithmetische Mittel der Anfangs- und Endgeschwindigkeit $= \frac{1}{2}(V_1 + V)$. Andererseits kann die mittlere Geschwindigkeit aber auch bestimmt werden, indem man den Weg S durch die Zeit T, während welcher er beschrieben wurde, dividirt. Daher

$$\frac{S}{T} = \frac{1}{2}(V_1 + V) \quad \text{. (2)}$$

Durch Multiplication der beiden linken Seiten und der beiden rechten Seiten der Gleichungen 1 und 2 erhält man

$$KS = \frac{1}{2} M V_1^2 - \frac{1}{2} M V^2 \quad \text{. (3)}$$

Hierin ist KS die Arbeit, welche die Kraft K dadurch geleistet hat, dass sie auf den Körper wirkte, während er den Weg S in der Richtung der Kraft zurücklegte; und diese ist gleich dem Ueberschuss von $\frac{1}{2} M V_1^2$ über $\frac{1}{2} M V^2$. Nennt man das halbe Product der Masse in das Quadrat der Geschwindigkeit die kinetische Energie, so ist $\frac{1}{2} M V^2$ die kinetische Energie am Anfange und $\frac{1}{2} M V_1^2$ die kinetische Energie, nachdem die Kraft K durch den Weg S gewirkt hat. Hiernach wird also die Arbeit KS, welche die, in Dynen ausgedrückte, Kraft K geleistet hat, indem sie die Bewegung des Körpers veränderte, gemessen durch den Zuwachs an kinetischer Energie, $\frac{1}{2} M V_1^2 - \frac{1}{2} M V^2$, den der Körper während der Zeit der Einwirkung der Kraft erfahren hat.

Ist die Kraft nicht constant während der ganzen Zeit, so zerlegt man die Dauer der Wirkung in so kleine Abschnitte, dass während eines jeden derselben die Kraft als constant betrachtet werden darf, also die geleistete Arbeit gleich ist dem Zuwachse der kinetischen Energie des Körpers. Die Summe der Arbeiten in den auf einander folgenden Zeitabschnitten ist dann gleich der Summe der zugehörigen Energiezuwachse, d. h. die von der Kraft geleistete gesammte Arbeit ist gleich der gesammten Zunahme der Energie.

Wirkt eine Kraft auf den Körper in der seiner Bewegung entgegengesetzten Richtung, so wird seine kinetische Energie vermindert und die Kraft wirkt wie ein Widerstand, den der Körper bei seiner Bewegung überwindet. Die so von dem sich bewegenden Körper geleistete Arbeit ist gleich der Verminderung seiner kinetischen Energie. Kommt der Körper zuletzt zur Ruhe, so ist die ganze von ihm geleistete Arbeit so gross, wie seine anfängliche kinetische Energie war. Drückt die Energie eines Körpers seine Fähigkeit, Arbeit zu leisten, aus, so ist das Maass der Energie die Arbeit, die sie leisten kann. Die kinetische Energie eines Körpers ist die Energie, die er dadurch, dass er in Bewegung ist, besitzt, und ihr Werth wird ausgedrückt durch $\frac{1}{2} MV^2$ oder $\frac{1}{2} MV . V$, d. h. durch das halbe Product seines Moments in seine Geschwindigkeit.

Folgende nähere Ausführung des S. 19 schon angeführten Beispiels möge die Unerschaffbarkeit und Unvernichtbarkeit der Energie näher erläutern durch die Betrachtung verschiedener Formen, in welche sich eine gegebene Energiemenge umwandeln kann.

Wenn K den als gleichmässig angenommenen, in Krafteinheiten oder Dynen angegebenen Druck der Pulvergase in einem Kanonenrohr, S die Wegesstrecke, auf welcher dieser Druck wirkt, d. i. die Länge des Kanonenrohrs, M die Masse der bewegten Kanonenkugel, V die von ihr erlangte Geschwindigkeit bezeichnet, so besteht nach Gleichung (3) auf S. 20 die Beziehung $KS = \frac{MV^2}{2}$. Die von den Pulvergasen geleistete Arbeit findet sich angehäuft in der mit der Geschwindigkeit V sich bewegenden Kanonenkugel von der Masse M. Dieser als Bewegung sich darstellende Arbeitsvorrath kann wieder zu einer Arbeitsleistung verwandt werden und wird wirklich in der Praxis dadurch gemessen, dass die Kanonenkugel durch Anschlagen gegen ein Pendel den Schwerpunkt des letzteren hebt unter Verlust der eigenen Geschwindigkeit. Die dabei geleistete, der sogenannten lebendigen Kraft oder kinetischen Energie der Kanonenkugel entsprechende Arbeit ergiebt sich durch die senkrechte Erhebung des Schwerpunkts, multiplicirt mit dem Gewicht des Pendels. Wird durch irgend welche Vorrichtung das Pendel verhindert, in seine Gleichgewichtslage zurückzukehren, so stellt sich jetzt in dem um die Höhe H gehobenen Pendelgewicht G, also in der grösseren Entfernung der Schwerpunkte der Erde und des Pendels, nicht in einer wirklich stattfindenden, sondern nur möglichen Bewegung des Pendels, d. h. als potentielle Energie, als Energie der Lage, ein Arbeitsvorrath von GH mkg oder gGH Meterdynen dar, welcher gleich ist $\frac{MV^2}{2}$ und gleich ist KS.

Trifft die Kanonenkugel wider einen nicht ausweichenden Körper, so geht ihre lebendige Kraft in Wärme, in Bewegung ihrer eigenen kleinsten Theilchen und derjenigen des getroffenen Körpers über, so dass die

Summe des Gewinns an lebendiger Kraft der kleinsten Massentheilchen m', m'', . . . gleich ist dem Verlust der Kanonenkugel an lebendiger Kraft, also

$$\frac{m'(v_e'^2 - v_a'^2)}{2} + \frac{m''(v_e''^2 - v_a''^2)}{2} + \ldots = \frac{MV^2}{2},$$

wo m', m'' . . . die Massen der Theilchen, v_a', v_a'' . . . ihre anfänglichen, v_e', v_e'' . . ihre schliesslichen Geschwindigkeiten, mithin $\frac{m'(v_e'^2 - v_a'^2)}{2} \ldots$ ihre Zuwachse an lebendiger Kraft bezeichnen.

Der ursprüngliche Vorrath an Energie lag in dem Schiesspulver, also im chemischen Auseinandersein der kleinsten Theilchen von Körpern, welche bei ihrer Umsetzung, bei ihrer Annäherung eine bedeutende Menge von lebendiger Kraft entwickeln. Bezeichnet man den gesammten anfänglichen Energieinhalt des Schiesspulvers durch E' und den nach der chemischen Umsetzung in anderer Anordnung den Elementatomen noch verbleibenden Energieinhalt durch E'', so ist die abgegebene Energiemenge $E' - E''$. Man hat daher die Beziehungen

$$E' - E'' = KS = \frac{MV^2}{2} = gGH =$$

$$m(v_e'^2 - v_a'^2) + m''(v_e''^2 - v_a''^2) + m'''(v_e'''^2 - v_a'''^2) + \ldots . \quad (4)$$

gemäss den erwähnten Gesetzen und den gewählten Bezeichnungen.

Diese das gewählte Beispiel betreffende Gleichung drückt den Satz von der Beständigkeit der Energie aus, welcher in aller seitheriger Erfahrung durch die verschiedenartigsten Untersuchungen ausnahmslos bestätigt wurde.

Die ursprüngliche Energie des Schiesspulvers ist chemische Energie und rührt von der Fähigkeit der Pulverbestandtheile her, sich bei der Explosion in einer neuen Art anzuordnen und hierbei einen viel grösseren Raum einzunehmen als das Pulver. Die chemische Energie ist potentielle Energie, indem sie auf einer Anordnungsänderung der Körpertheilchen, in letzter Linie der durch ein Körpersystem gegebenen elementaren Atome beruht, also aus der Configuration der letzteren herstammt.

Ueber die verschiedenen in einander umwandelbaren Formen der Energie mag die nachfolgende Zusammenstellung einen Ueberblick gewähren, und zwar nach zwei Gesichtspunkten.

Die vorhandene Energie stellt sich dar:

1) in wirklicher Bewegung grösserer Massen, z. B. der im Winde bewegten Luft und der Windmühlen oder des Wassers und unterschlächtiger Räder;
2) in möglicher Bewegung grösserer Massen durch räumliches Getrenntsein derselben, z. B. des Wassers auf Bergen;
3) in wirklicher Bewegung von Massetheilchen, z. B. derjenigen der Luft bei den Luftmaschinen;

4) in möglicher Bewegung der Massetheilchen durch räumliches Getrenntsein, z. B. der Kohle und des Sauerstoffs, der Pulverbestandtheile, des verbrennlichen Gases und des Sauerstoffs bei den Gasmaschinen.

Wollte man die verschiedenen Arten der Energie nach Bewegung und Ruhe ordnen, so ergiebt sich folgende Abtheilung:

1) Energie der Bewegung, kinetische Energie
 a) grösserer Massen,
 b) von Massetheilchen.
2) Energie der Lage, potentielle Energie
 a) grösserer Massen,
 b) der Massetheilchen.

Die Erkenntniss, dass die Energiesumme ebenso unabänderlich ist, wie die Stoffsumme, hat sich erst seit drei bis vier Jahrzehnten in der Wissenschaft befestigt. Während dessen ist dieser Grundsatz von der Beständigkeit der Energie allmälig auch weiteren Kreisen geläufig geworden. Doch hat derselbe noch nicht so allseitig und so tief Wurzel geschlagen, dass nicht sogar von sonst namhaften Vertretern der Wissenschaft und insbesondere der Chemie hin und wieder gegen die Unerschaffbarkeit und Unvernichtbarkeit der Energie verstossen würde.

III. Aequivalenz von Wärme und Arbeit.

Wie in folgenden Kapiteln näher ausgeführt wird, stellt sich die Wärme in Bewegungsformen der kleinsten Massetheilchen, der Moleküle und Molekülbestandtheile dar. Nach den vorangegangenen Erörterungen über die Beständigkeit der Energie werden sich demnach bei der Entstehung der Wärme aus anderen Energieformen, sowie bei der Ueberführung der Wärme in andere Energieformen unabänderliche Grössenverhältnisse zeigen.

Die Verwandlung von Arbeit in Wärme und von Wärme in Arbeit ist aber schon erkannt und erforscht worden, bevor sich die eingehenderen jetzigen Anschauungen über das Wesen der Wärme heraus gebildet hatten; sie hat sogar ihrerseits diese Vorstellungen hauptsächlich mit begründet. Die gegenseitige Verwandlung tritt uns in zahlreichen Fällen entgegen. Nicht jedem Verbrauch von Arbeit entspricht die Leistung einer entgegengesetzten Arbeit oder die Uebertragung eines Arbeitsvorraths auf eine bewegte Masse. Es lassen sich aber dann andere Wirkungen, vorzugsweise die Erzeugung von Wärme nachweisen. So verschwindet Arbeit und es entsteht erfahrungsmässig Wärme:

Durch Reibung[1]), z. B. beim Schleifen eines Messers, beim Aneinanderreiben der Hände, beim Bremsen der Eisenbahnwagen und Fuhrwerke, beim Entzünden der Streichhölzer, beim Feuerschlagen mittelst Stahl und Stein, beim Sägen, beim Bohren der Kanonen[2]) und überhaupt bei der Anwendung aller Maschinen, für welche der Nutzeffect um so mehr hinter der zur Bewegung der Maschine aufgewandten Arbeit zurückbleibt, je grösser die Reibung ist, weshalb man letztere durch besondere Vorrichtungen und durch Anwendung von Schmiermitteln möglichst zu verringern sucht.

Durch Druck, z. B. beim Zusammendrücken von Holz oder Metall durch die hydraulische Presse[3]), von Luft durch das pneumatische Feuerzeug.

Durch Stoss, z. B. beim Hämmern von Blei[4]), beim Auffallen, z. B. von Quecksilber[5]) in ein Gefäss, von Wasser bei Wasserfällen[6]), einer Bleikugel auf den Fussboden[7]), durch Schütteln von Wasser in einem Gefässe[8]).

In den als Beispiele angeführten Fällen wird Arbeit nicht vernichtet, sondern nur in Wärme verwandelt.

Die umgekehrte Verwandlung, diejenige von Wärme in Arbeit, wird vermittelst eigens dazu construirter Maschinen in grossartigem Maassstab ausgeführt. Durch Vermittelung der Dampfmaschinen und calorischen Maschinen wird durch Verbrennen von Steinkohlen erzeugte Wärme zur Leistung mechanischer Arbeit verbraucht. Wie besondere Versuche[9]) ergeben haben, tritt nicht sämmtliche im Feuerraum durch chemische Vorgänge erzeugte Wärme wieder anderwärts, im Kühlwasser und in den Theilen und der Umgebung der Maschine, als Wärme auf, sondern es verschwindet geradezu ein Theil der erzeugten Wärme, welcher der geleisteten Arbeit entspricht. Auch der Thierorganismus lässt sich als eine Maschine betrachten, welche ebenfalls die Umwandlung von chemischen Vorgängen entstammender Wärme in Arbeit ausführt.

Diese Umwandlungen von Wärme in Arbeit und von Arbeit in Wärme gehen nach einem ganz bestimmten unter allen Umständen gleichen Grössenverhältnisse zwischen Wärmemengen und Arbeitsmengen vor sich, so dass bei den gegenseitigen Verwandlungen niemals ein Verlust,

[1]) Vgl. die eben so streng wissenschaftliche als leicht fassliche Darstellung von John Tyndall, die Wärme betrachtet als eine Art der Bewegung, deutsche Ausgabe, 1867, durch H. Helmholtz und G. Wiedemann, S. 6 ff.

[2]) Vgl. Kapitel IV, über „das Wesen der Wärme".

[3]) Tyndall, die Wärme u. s. w. S. 8.

[4]) Daselbst.

[5]) Das. S. 9.

[6]) Das. S. 10.

[7]) Das. S. 53.

[8]) J. R. Mayer, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1842, **42**, 238 und die Mechanik der Wärme, 1867, S. 8.

[9]) Von Hirn.

aber auch nie ein Gewinn weder an Wärme noch an Arbeit stattfindet. Wärme und Arbeit sind äquivalent. Um Wärmemengen zu messen, gebraucht man eine besondere Maasseinheit. Die Wärmeeinheit, Calorie (*cal*), ist die zur Erwärmung der Gewichtseinheit Wasser von 0^0 auf 1^0 C. erforderliche Wärmemenge. Zur Bestimmung der der Wärmeeinheit entsprechenden Arbeit hat man unter anderen folgenden Weg eingeschlagen.

Die Erwärmung eines Gases kann unter zwei wesentlich verschiedenen Umständen stattfinden, nämlich bei gleichbleibendem Volum, oder bei gleichbleibendem Druck. In letzterem Falle dehnt sich ein Gas, welches von seinem Verdichtungspunkt weit absteht, oder eine Mischung solcher Gase, für eine Temperaturerhöhung von 1^0 um $^1/_{275}$ seines anfänglichen Volums aus. Hierbei wird eine dem zu überwindenden äusseren Druck proportionale Arbeit geleistet, welche einen gewissen Mehraufwand von Wärme bedingt als bei gleichbleibendem Volum.

Statt auf gleiche Gewichte, empfiehlt es sich, die Wärmecapacität der Gase auf gleiche Volume zu beziehen. Dann ist die bei der Ausdehnung zu leistende Arbeit und folglich auch die Ausdehnungswärme aller Gase bei gleichem Druck gleich gross und sonst dem Druck proportional[1]). Es ist üblich, die specifische Wärme gleicher Volume verschiedener Gase auf das von der Gewichtseinheit Luft bei 0^0 und 760 mm Druck erfüllte Volum zu beziehen.

Die genaue Feststellung des Zahlenwerthes der constanten Ausdehnungswärme für das von der Gewichtseinheit Luft bei 0^0 und 760 mm Druck erfüllte Volum und für eine Temperaturerhöhung um 1^0 bei einem Druck von 760 mm gründet sich auf den beobachteten Mittelwerth $\gamma' = 0{,}23773$ der specifischen Wärme bei constantem Druck der drei zweiatomigen Gase Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff und auf das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen, der spesifischen Wärme bei constantem Druck γ' zu derjenigen bei constantem Volum γ. Dieses Verhältniss ist mehrfach bestimmt worden aus der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalls[2]) und aus anderen[3]) Beobachtungen. Den zuverlässigsten Anhalt bieten wohl die neueren Untersuchungen über die Abkühlung von Gasen bei der Ausdehnung, aus welchen sich das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen $\frac{\gamma'}{\gamma} = 1{,}4053$ ergeben hat[4]). Demnach erhält man für die Ausdehnungswärme $\gamma' - \gamma$ den constanten Werth aus der Gleichung:

[1]) Wie Dulong, Pogg. Ann. 1829, **16**, 476, durch den Versuch dargethan, aber R. Clausius, Pogg. Ann. 1850, **79**, 397, siehe auch Ann. d. Chem. u. Pharm. **118**, 115, zuerst erklärt hat.

[2]) Vgl. z. B. Pogg. Ann. 1863, **119**, 392.

[3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 1861, **118**, 113.

[4]) W. C. Röntgen, Pogg. Ann. 1873, **149**, 579.

$$\frac{\gamma'}{\gamma} = 1{,}4053 = \frac{0{,}23773}{0{,}23773 - (\gamma' - \gamma)} \quad \text{zu} \quad \gamma' - \gamma = 0{,}068562.$$

Denkt man sich nun in einem Cylinder von 1 Quadratmeter Querschnitt 1 Kilogramm Luft bei 0° und 760 mm Druck durch einen luftdicht schliessenden ohne Reibung sich bewegenden Kolben abgeschlossen, so wird der Kolben, da 1,2932 Kilogramm Luft 1 Cubikmeter, also 1 Kilogramm $\frac{1}{1{,}2932}$ Cubikmeter erfüllt, um $\frac{1}{1{,}2932}$ Meter vom Boden des Cylinders abstehen. Wird durch Wärmezufuhr die Temperatur der Luft auf 1° gebracht, so vergrössert sich deren Volum um 0,003642 seines anfänglichen Betrags. Der Kolben wird also um $\frac{1 \,.\, 0{,}003642}{1{,}2932}$ Meter durch die sich ausdehnende Luft fortbewegt. Dabei lastet auf ihm ein Druck von 10334,5 Kilogramm. Die bei der Ausdehnung geleistete Arbeit beträgt also $\frac{1 \,.\, 0{,}003642 \,.\, 10334{,}5}{1{,}2932}$ Meterkilogramm. Die zu dieser Arbeitsleistung aufgewandte Ausdehnungswärme beträgt nach Obigem 0,068562 Wärmeeinheiten. Folglich beträgt das Arbeitsäquivalent oder der Arbeitswerth der Wärmeeinheit

$$A = \frac{1 \,.\, 0{,}003642 \,.\, 10334{,}5}{1{,}2932 \,.\, 0{,}068562} = 424{,}52 \text{ Meterkilogramm}^{1)}.$$

Umgekehrt beträgt das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit $\frac{1}{A} = \frac{1}{424{,}52}$ Wärmeeinheiten. Es liefert also die Wärmeeinheit bei der Verwandlung in Arbeit 424,5 Arbeitseinheiten, und die Arbeitseinheit bei der Verwandlung in Wärme $\frac{1}{424{,}5}$ Wärmeeinheiten.

Die Richtigkeit dieses Ergebnisses bestätigen mancherlei Experimentaluntersuchungen [2]). So hat man die durch Magnetoelektricität ent-

[1]) J. R. Mayer hat die Bestimmung des mechanischen Aequivalents der Wärme im Wesentlichen nach dem angegebenen Verfahren zuerst ausgeführt und ohne Angabe des letzteren das Ergebniss in den Ann. d. Chem. u. Pharm. 1842, **42**, 240 mitgetheilt; vgl. dessen Mechanik der Wärme in gesammelten Schriften, 1867, bezüglich des Verfahrens S. 28, bezüglich der Priorität S. 289.

[2]) J. P. Joule's experimentelle Bestimmungen finden sich in Pogg. Ann. 1854, Ergänzungsband **4**, 601. Die Untersuchungen von Mayer und von Joule sind ferner besprochen, z. B. in Tyndall, die Wärme u. s. w. S. 88 bis 97, und kurz angeführt ohne den Namen des Ersteren in der physikal. Chemie von Buff, Kopp und Zamminer, 1863, S. 199. — Ein weiterer Entdecker der Aequivalenz von Wärme und Arbeit, der Däne Colding, hat seine Untersuchungen gleichzeitig mit dem Erscheinen von Mayer's Arbeit der Kopenhagener Akademie vorgelegt; siehe Det kongelige danske Videnskabernes Selskabs Skrifter, 5. Reihe, Naturvidensk. og mathematisk Afdeling, 2. Band, S. 121 und 167. Colding findet (S. 146) durch Reibung zwischen Metallen oder Metall und Holz im Mittel A = 1185,4 Fusspfund = 372 Meterkilogramm, und (S. 185)

wickelte Wärme mit der aufgewendeten Arbeit verglichen. Ferner wurde die bei Verdünnung oder Verdichtung der Luft verschwindende oder entwickelte Wärme und ihr gegenüber die bei diesen Operationen entwickelte oder verbrauchte Arbeit ermittelt. Weiter bestimmte man die durch Reibung eines horizontalen Schaufelrades in Wasser oder Oel, eines Rades von Eisen in Quecksilber, oder zweier auf einander passenden eisernen Scheiben in Quecksilber entwickelte Wärmemenge einerseits und andererseits die zur Hervorbringung der Reibung durch die Drehung bewirkende Gewichte aufgewandte Arbeit. Wärme und Arbeit erwiesen sich durch diese Versuche als äquivalent und zwar entsprechen sich 1 Wärmeeinheit und 425 Arbeitseinheiten.

In folgender Tabelle sind durch verschiedene Physiker nach verschiedenen Verfahrungsweisen bestimmte Werthe des Arbeitsäquivalents oder Arbeitswerthes der Wärmeeinheit zusammengestellt:

(Siehe die Tabelle auf S. 28.)

Die Versuche, welche für das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit auf den Werth von 425 mkg hindeuten, bieten die grösste Sicherheit und insbesondere sind die für die oben durchgeführte Berechnung benutzten physikalischen Constanten sorgfältig und genau bestimmt worden. Deshalb hat die Zahl 425, welcher sich die anderweitig festgestellten Werthe um so mehr nähern, je zuverlässiger die zu Grunde liegenden Beobachtungen sind, die allgemeinste Annahme gefunden.

aus der specifischen Wärme der Luft $A = 1204{,}3$ Fusspfund $= 378$ Meterkilogramm. Bei der ersteren Methode wurde die entwickelte Wärme durch die Längenausdehnung der geriebenen Stücke gemessen. Es lässt sich unschwer übersehen, dass A zu klein ausfallen muss.

Mechanisches Aequivalent oder Arbeitswerth der Wärmeeinheit oder von 1 cal.

Thatsächliche Grundlage für die Bestimmung des Arbeitswerthes von 1 cal	Die theoretische Grundlage der Berechnung haben gegeben	Die experimentellen Beobachtungen haben gegeben	Werthe des mechanischen Aequivalents der Wärmeeinheit
Physikalische Eigenschaften der Luft	J. R. Mayer[1] u. R. Clausius	Verschiedene	425 mkg
Wärmeerscheinungen bei Ausdehnung der Gase	Joule[2]	Joule	441
" "	Tresca u. Laboulay[3]	"	433
Wärmewirkungen bei Volumänderungen der Metalle	Edlund[4]	"	431
Reibung	Joule[5]	"	425
Reibung zwischen Metallen oder Metall und Holz	Colding[6]	Colding	372
Reibung von Stahl gegen Stahl	Favre	Favre	413
Reibung von Flüssigkeiten .	Hirn[7]	Hirn	432
Stoss auf Blei	"	"	425
Arbeit der Dampfmaschine .	"	"	398
" "	R. Clausius	"	413
Vermittelst des Foucault'schen Apparats und eines Elektromagneten	Violle[8]	"	435
Wärmeentwickelung durch eine elektromagnetische Maschine in Ruhe u. Bewegung	Favre[9]	Favre	443
Gesammtwärmeentwickelung im Schliessungsbogen einer Daniell'schen Säule	Quintus Icilius[10], gestützt auf R. Clausius[11]	W. Weber[12]	392
Erwärmung des Leitungsdrahts durch den galvanischen Strom	H. Weber[13]	Joule	410
Wärmeentwickelung durch Inductionsströme	Joule[14]	"	460
" "	Le Roux[15]	Le Roux	322 bis 572
Messung der Inductionsarbeit	A. v. Waltenhofen[16]	Waltenhofen	421

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 1842, **42**, 240. Der dortige Werth 426 wird unter der hier S. 25 und 26 vorgezogenen Benutzung der neueren Werthe für die einschlägigen physikalischen Constanten zu 425.

[2]) Phil. Mag. 1845, (3) **26**, 369.

[3]) Compt. rend. 1864, **58**, 358.

[4]) Pogg. Ann. 1865, **126**, 539.

IV. Das Wesen der Wärme; Aggregatzustände.

Gestützt auf die Erkenntniss des Satzes von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit sind über das Wesen der Wärme andere Vorstellungen gewonnen worden, indem man dieselbe nun allgemeiner als eine Bewegungsform der Materie auffasste. Unter Wärme stellte man sich früher einen eigenthümlichen Stoff, den Wärmestoff (*caloricum*), vor. In dem Erwärmen eines Körpers sah man ein Zuführen, in dem Erkalten ein Entziehen dieses Wärmestoffs. Durch die Erkenntniss der Wechselbeziehungen zwischen Wärme und Arbeit ist man von dieser Auffassung zurückgekommen, wiewohl man sich derselben für Lehrzwecke noch häufig bedient und unsere auf Wärmevorgänge bezügliche Ausdrucksweise derselben noch entspricht. Nach der mechanischen Vorstellung hat die in einem Körper enthaltene Wärme ihren Grund in Bewegungen seiner Bestandtheile. Einen Körper erwärmen heisst die Bewegung seiner Bestandtheile vermehren, ihn abkühlen heisst die Bewegung seiner Bestandtheile vermindern. In der Verwandlung von Arbeit in Wärme sieht man eine Uebertragung von Bewegung, welche grösseren Massen als Ganzen zukommt, von Bewegung in herkömmlichem Sinne, also von sichtbarer Bewegung, auf die einzelnen Massetheilchen, auf Atome und Moleküle, wodurch die aus letzteren zusammengesetzten Körper erwärmt werden. Nach dem Satze von der Aequivalenz von

5) Philosoph. Transact. 1850, 61; Jahresber. für Chemie f. 1849, 29; und schon früher Phil. Mag. 1843, (3) **23**, 442.

6) Compt. rend. **46**, 337.

7) Recherches sur l'équivalent mécanique de la chaleur, 1858.

8) Ann. chim. phys. (4) **21**, 64 bis 97; Jahresber. für Chemie f. 1870, 75.

9) Ann. chim. phys. 1854, (3) **40**, 293.

10) Pogg. Ann. 1857, **101**, 69.

11) Pogg. Ann. 1852, **87**, 415; Jahresber. für Chemie f. 1852, 42.

12) W. Weber und R. Kohlrausch, Elektrodynamische Maassbestimmungen, insbesondere Zurückführung der Stromintensitätsmessungen auf mechanisches Maass; besonderer Abdruck aus den Abhandlungen der math.-phys. Classe der königl. sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften (**5**, 221), Leipzig 1856; Jahresber. für Chemie f. 1856, 224; Jahresber. für Physik von Fr. Zamminer, f. 1857, 229.

13) Inauguraldissertation über Bestimmung des galvanischen Widerstandes der Metalldrähte aus ihrer Erwärmung durch den galvanischen Strom nach absolutem Maasse; Leipzig 1863.

14) Phil. Mag. 1843, (3) **23**, 263, 347, 435.

15) Compt. rend. 1857, **45**, 414.

16) Ann. Phys. 1880, (2) **9**, 81 bis 95.

Wärme und Arbeit ist hierbei die Summe der Zuwachse, welche die einzelnen Massetheilchen an lebendiger Kraft erfahren, gleich der aufgewandten Arbeit oder, was nach Gleichung (3) S. 20 dasselbe bedeutet, gleich dem Verluste, welchen die sich als Ganze bewegenden Massen an lebendiger Kraft erleiden. Wenn z. B. eine Masse fällt, so ist bei ihrer Ankunft auf dem Boden eine Arbeit verbraucht worden, deren Zahlenausdruck in Meterdynen gefunden wird, indem man das Gewicht des Körpers mit der Beschleunigung der Schwere und mit der durchfallenen Höhe multiplicirt, oder indem man gemäss der Gleichung (3) das halbe Product der Masse in das Quadrat der erlangten Endgeschwindigkeit bildet, also die lebendige Kraft bestimmt, welche der Körper im Moment des Auffallens, im Augenblick der Unterbrechung seiner Bewegung besass. Indem der Körper zur Ruhe kommt, wird er selbst und die getroffene Unterlage erwärmt, d. h. die lebendige Kraft der Bewegungen seiner Theilchen und derjenigen der getroffenen Unterlage wird derart vermehrt, dass die Summe der Zuwachse an lebendiger Kraft, welche die einzelnen Massetheilchen erfahren, gleich ist der lebendigen Kraft, welche der Körper beim Auffallen besass und einbüsste. Dieses Grössenverhältniss wird auch ausgedrückt in der Gleichung (4) S. 22 hinsichtlich des vorausgegangenen für die Umwandlung der verschiedenen Energieformen in einander durchgeführten Beispiels.

Was die experimentelle Begründung der entwickelten Anschauung über das Wesen der Wärme anlangt, so wurde schon 1798 bewiesen[1]), dass die sehr grosse Wärmemenge, welche beim Bohren von Kanonen erregt wird, nicht einer Verminderung der Wärmecapacität des Metalls zugeschrieben werden kann und daher, da sich die Erschaffbarkeit eines Stoffs überhaupt und mithin auch des Wärmestoffs nicht wohl annehmen lässt, aus einer Mittheilung der Bewegung des Bohrers an die Metalltheilchen entspringen müsse. Diese Auffassung wurde bald bestätigt durch die Beobachtung[2]), dass, wenn im Vacuum einer Luftpumpe zwei Eisstücke gegen einander gerieben werden, ein Theil von ihnen schmilzt, wenngleich die Temperatur der Umgebung unter dem Nullpunkt erhalten wird und die Wärmecapacität des Eises geringer ist als die des Wassers. Weitere jüngere experimentelle Beweise für die Berechtigung der Auffassung der Wärme als Bewegung folgen sogleich bei der Besprechung der Anschauungen über das Wesen des flüssigen und des gasförmigen Körperzustandes.

Was nun die Art der Bewegungen der Bestandtheile der Körper anlangt, welche das Wesen der Wärme ausmachen, so nimmt man Be-

[1]) Von Graf Rumford, vgl. die kurze Notiz in Pogg. Ann. 1854, Ergänzungsband 4, 601, und die ausführlichere Darstellung in Tyndall, die Wärme u. s. w. S. 14 und besonders S. 71.

[2]) Von H. Davy; vgl. die kurze Notiz in Pogg. Ann. Ergänzungsband 4, 603 und die ausführlichere Beschreibung der Versuche in Tyndall, die Wärme u. s. w. S. 120.

wegungen sowohl der Moleküle als auch der diese zusammensetzenden Atome an. Zunächst sollen nur die Bewegungen der Moleküle in Betracht gezogen werden. Der Zusammenhang, in welchem die Atombewegungen mit den Molekularbewegungen besonders für gasförmige Körper stehen, bleibt späterer Erörterung vorbehalten.

Ueber die Bewegung der Moleküle in den drei Aggregatzuständen macht man sich folgende Vorstellungen[1]). Im festen Körperzustande ist die lebendige Kraft der Molekularbewegungen nicht gross genug, um die Molekularanziehung zweier benachbarten Moleküle zu überwinden. Es bewegen sich die Moleküle um gewisse Gleichgewichtslagen. Im flüssigen Zustande vermag die lebendige Kraft der Moleküle die Anziehung zweier benachbarten Moleküle zu überwinden, wenn auch die lebendige Kraft eines einzelnen Moleküls nicht im Stande ist, die Gesammtanziehung der übrigen Moleküle zu überwinden. Die Moleküle haben keine bestimmte Gleichgewichtslage mehr. Im gasförmigen Zustande vermag die lebendige Kraft eines Moleküls auch die Gesammtanziehung der übrigen Moleküle zu überwinden. Die einzelnen Moleküle bewegen sich geradlinig fort, bis sie an andere Moleküle oder an feste Körper, Wände und dergleichen anstossen; sie prallen aber von da gleich elastischen Körpern wieder ab, um abermals eine geradlinige Bewegung anzunehmen u. s. f.

Im Einklang mit diesen Vorstellungen über die drei Aggregatzustände besitzen die starren Körper sowohl eine selbständige Grösse als auch eine selbständige Form der Raumerfüllung; die Flüssigkeiten nur eine selbständige Grösse der Raumerfüllung, aber keine selbständige Form; die Gase weder selbständige Form noch selbständige Grösse der Raumerfüllung.

Zudem lassen diese Vorstellungen über das Wesen der Molekularbewegungen die Frage bezüglich der relativen Grösse der Moleküle des nämlichen Körpers in den verschiedenen Aggregatzuständen vorläufig unentschieden. Dieselben und die aus ihnen gezogenen Schlüsse sind unabhängig davon, ob die Moleküle, die als Ganzes sich bewegenden kleinsten Mengen, in den drei Aggregatzuständen identisch sind oder ob die Moleküle im festen und flüssigen Zustande als Vielfache der Gasmoleküle aufgefasst werden müssen, welch letztere Annahme aus späteren Betrachtungen als unabweislich hervorgeht.

Im flüssigen Körperzustande wird es öfter vorkommen, dass die Bewegungen zweier benachbarten Moleküle in entgegengesetzter Richtung stattfinden. Es werden dann die beiden Moleküle ihre relative Lage dauernd ändern. Doch können dieselben nicht weit fortgetrieben

[1]) Vgl. R. Clausius, Pogg. Ann. **100**, 358, im Ausz. Jahresbericht für Physik für 1857 von Fr. Zamminer, 39; besonders L. Dossios, Vierteljahrsschrift der Zürcherischen naturforschenden Gesellschaft, **13**, 3; im Ausz. Jahresbericht für Chemie f. 1867, 92. — Bezüglich des Gaszustandes allein vgl. auch Dan. Bernoulli, Hydrodynamica, sectio decima, p. 200 (1738).

werden, da ihre lebendige Kraft nicht hinreichend ist, die Anziehung der übrigen umliegenden Moleküle zu überwinden. In einer Flüssigkeit ändern mithin die Moleküle fortwährend ihre gegenseitige Lage.

Auf eine derartige Molekularbewegung bei Flüssigkeiten wies schon seit Langem die Beobachtung [1]) hin, dass in Flüssigkeiten schwimmende kleine Theilchen fester Körper eine zitternde Bewegung haben. Später wurde durch umfassende mikroskopische Versuche [2]) nachgewiesen, 1) dass die Bewegungen nicht durch Infusorien verursacht sind; 2) dass die Bewegung nicht der Flüssigkeit mechanisch mitgetheilt ist; 3) dass die zitternde Bewegung nicht von etwaigen wechselnden Anziehungen und Abstossungen der verschiedenen schwingenden Körpertheilchen unter einander herrührt; 4) dass die Bewegung nicht von Wärmeunterschieden herrühren kann; 5) dass die Bewegung auch nicht von der Verdunstung herrührt. Nach diesem Ausschluss aller sonst denkbaren Veranlassungen war der Nachweis geliefert, dass diese zitternde, unregelmässige, unstete Bewegung fester Körpertheilchen, deren Richtung sich in kürzesten Zeittheilchen ändert und deren Bahn eine zickzackförmige ist, ihre Ursache in der Flüssigkeit an und für sich hat und inneren, dem Flüssigkeitszustande eigenthümlichen Bewegungen zuzuschreiben ist. Zugleich wurde ferner diese Erklärung unmittelbar bestätigt durch die Beobachtung, dass die Grösse der Bewegung in einer gewissen Weise von der Grösse der Theilchen selbst abhängt. Wenn nämlich von einer gewissen Grenze ab die Grösse der Theilchen zunimmt, so nehmen die in gleichen Zeiten zurückgelegten Wege ab, indem jetzt häufiger das feste Theilchen gleichzeitig in den Bereich der Bewegungen mehrerer Flüssigkeitsmoleküle kommt und entgegengesetzte Bewegungen, welche zugleich auf dasselbe wirken, sich an ihm theilweise aufheben. Neuerdings [3]) wurde in Uebereinstimmung mit den oben dargelegten Vorstellungen über den flüssigen Körperzustand nachgewiesen, dass die Molekularbewegungen bei Flüssigkeiten mit steigender Temperatur an Lebhaftigkeit zunehmen und dass ferner in Folge der Molekularbewegung feste Körpertheilchen in einer specifisch leichteren Flüssigkeit, wie z. B. Schwefelquecksilbertheilchen von genügender Kleinheit in Wasser, nicht nur nicht zu Boden sinken, sondern die Schwerkraft überwältigen, um sich gleichmässig in der Flüssigkeit zu vertheilen, wobei die Geschwindigkeit dieser Vertheilung, wie die Intensität der Molekularbewegung, durch Wärme erhöht

[1]) R. Brown, 1827, woher die betreffenden Bewegungen als Brown'sche Molekularbewegungen bezeichnet werden; vgl. auch Jahresber. für Chemie f. 1867, 11. — In jüngerer Zeit hat E. H. Weber ähnliche Bewegungen mikroskopisch beobachtet, Pogg. Ann. 1854, **94**, 447; Jahresber. für Chemie für 1856, 8.

[2]) Chr. Wiener, Pogg. Ann. 1863, **118**, 85 bis 91; im Ausz. Jahresbericht für Chemie f. 1867, 11.

[3]) S. Exner, Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) **56**, 116; im Ausz. Jahresber. für Chemie f. 1867, 12.

wird. Schon vorher war hervorgehoben [1]) worden, dass Substanzen von feinster Zertheilung, besonders solche, welche unter dem Mikroskope amorph erscheinen und das Phänomen der Molekularbewegung darbieten, in reinem Wasser und manchen anderen Flüssigkeiten Tage, Wochen und Monate lang suspendirt bleiben, so dass die Flüssigkeit davon ein trübes, mindestens opalisirendes Ansehen hat. Durch Hinzufügen geringer Mengen einer Lösung von Alaun, Leim, Kalk, kohlensaurem Ammoniak, verschiedenen anderen Salzen, desgleichen Säuren u. s. w. treten die festen Körpertheilchen zu flockigen Aggregaten oder käsigem Gerinnsel ähnlichen Massen zusammen und fallen nun mehr oder weniger schnell nieder, so dass die Flüssigkeit geklärt erscheint. An dem Niederschlage ist die Molekularbewegung verschwunden und die Theilchen zeigen sich unter dem Mikroskope zu Gruppen gehäuft.

Aehnliche Untersuchungen [2]) aus neuerer Zeit bestätigen und ergänzen die erwähnten Beobachtungen. Dieselben führten zunächst zu dem Satz: Jedes feine Körpertheilchen, dessen Moleküle durch ihre Wechselwirkung vereinigt bleiben, wie in flüssigen und festen Körpern und in Gasen bei Gegenwart äusseren Druckes, muss ohne Unterlass in Bewegung sein, wenn es hinreichend klein ist. Die Molekularschwingungen, welche die Wärme ausmachen, sind die Unsache davon. Jedes Molekül sucht bei seinen Schwingungen das Schwerpunktscentrum zu verlegen, sind jedoch hinreichend viele Moleküle vorhanden, ist das Körpertheilchen grösser, so wird der Einfluss des einen durch andere immer wieder neutralisirt; je kleiner die Zahl der Moleküle, oder je kleiner ein Körpertheilchen selbst ist, um so eher wird diese gegenseitige Neutralisation und damit die Unbeweglichkeit gestört. Aber welches sind nun die Grenzen für diese Bewegung und sind danach auch die Libellen der Flüssigkeitseinschlüsse in Gesteinen wirklich klein genug, um diese Bewegung besitzen zu können? Das Experiment zeigte, dass jedes kleine Körperchen von analog winzigen Dimensionen, welches frei schwebt, ganz ähnliche Bewegungen zeigt, wie die genannten Libellen. Wenn ein Körpertheilchen, welches in einer Flüssigkeit suspendirt ist, mag es fest, flüssig oder gasförmig sein, kleiner ist, als ein zweitausendstel Millimeter, so wird es eine fortwährende Bewegung zeigen. Von festen Körpern sind zu den Versuchen angewandt worden: Bleiweiss, Kupferoxyd, rothes Quecksilberoxyd, verschiedene Tinten, Farben, z. B. Carmin, Berlinerblau u. a. Bei allen diesen Körpern zeigt sich die Bewegung deutlich; die kleinsten Kügelchen verändern ganz ihre Stellung, die grösseren oscilliren nur um ihr Centrum. Ein Tropfen Jodtinctur mit Wasser gemengt, giebt eine grosse Zahl sich abscheidender Krystallnadeln. Dieselben, etwa 0,0015 mm lang, oscilliren gleichfalls hin und

[1]) Fr. Schulze, Pogg. Ann. **129**, 368; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1867, 158.

[2]) Renard, Sitzungsber. der niederrhein. Ges. für Natur- u. Heilkunde, 14. Dec. 1874; Jahresber. für Chemie f. 1874, 60.

her. Jedoch dürfte diese Erscheinung kaum als Beweis für diese Bewegung gelten, da die Nadeln wieder sich auflösen und verschwinden, hier also die durch die Auflösung ermöglichte Bewegung als Ursache der Oscillation gelten kann. Von Flüssigkeiten wurden vorzüglich ölige Substanzen gewählt, die sich in Kügelchen in einer andern Flüssigkeit vertheilen lassen: Oel in Wasser geschüttet, Petroleum in Alkohol vertheilt und dann mit Wasser vermischt, Butter, wie sie in Milch suspendirt erscheint, endlich in Alkohol lösliche Harze, die, mit einem Tropfen Wasser gemischt, sich niederschlagen. Hierbei erhält man sehr lebhafte Bewegungen und die Grenze der Beweglichkeit scheint bis auf 0,007 oder 0,008 mm hinaufzugehen. Die Versuche mit Gas gelangen am besten in folgender Weise: In einen mit Gas gefüllten Kolben wird etwas Seifenwasser eingeführt, man schüttelt heftig einige Minuten und decantirt einen Theil der Flüssigkeit. Die dann erhaltenen Bläschen sind wirkliche Gaslibellen. Es wurden deren zu 1000 und 2000 in einem Cubikmillimeter erhalten. An diesen Libellen lässt sich sofort die Beobachtung feststellen, dass die Schnelligkeit ihrer Bewegungen eine um so grössere ist, je kleiner der Durchmesser ist. Deutlich sichtbare Oscillationen waren noch an Bläschen von 0,008 mm Grösse wahrzunehmen.

Alle diese Beobachtungen zeugen für eine selbstständige Molekularbewegung bei Flüssigkeiten, deren lebendige Kraft mit der Temperatur zunimmt und ihrer Art nach mit der oben erläuterten Vorstellung über das Wesen des Flüssigkeitzustandes im Einklang steht.

Die Wärmebewegung bei gasförmigen Körpern ist schon umfassender und eingehender erforscht. Sie ist für die Thermochemie in mehrfacher Hinsicht überaus wichtig und erheischt deshalb eine ausführlichere Darlegung, welcher die folgenden Kapitel über Gase und deren Eigenschaften gewidmet sind.

V. Gaszustand; Avogadro'sches Gesetz.

Das Volum eines Körpers im Gaszustande ist überaus gross gegen dasjenige im flüssigen oder festen Zustande. So nimmt z. B. das Wasser in Dampfform bei gewöhnlichem Druck einen ungefähr 1700 mal grösseren Raum ein, als in flüssiger oder fester Form. Nun muss man schon für den festen und flüssigen Aggregatzustand annehmen, dass die Massetheilchen sich nicht unmittelbar berühren, weil beim Abkühlen immer noch eine Volumverminderung statt hat und auch die in Flüssigkeiten beobachteten Molekularbewegungen (siehe S. 32) das Vorhandensein von Zwischenräumen als Vorbedingung voraussetzen.

Daher ist die Entfernung der Moleküle in den Gasen eine verhältnissmässig sehr grosse. In Folge dessen ist aber auch die gegenseitige Anziehung der Moleküle vergleichsweise sehr gering und absolut um so weniger von Belang, als selbst bei den festen Körpern eine nur geringe wechselseitige Anziehung der Massetheilchen angenommen werden darf. Es geht dies daraus hervor, dass bei der Temperaturerhöhung fester Körper die für die Ausdehnungsarbeit aufgewandte Wärmemenge nur einen sehr kleinen Bruchtheil des gesammten Wärmeaufwandes beträgt.

Es lässt sich nämlich die Ausdehnungswärme fester Körper, d. h. die beim Erwärmen ausschliesslich zur Volumvergrösserung aufgewendete Wärme, ableiten[1]), wenn man von der höchst wahrscheinlichen Annahme ausgeht, dass der räumliche und lineare Dehnungsquotient α einander gleich sind. Die einer bestimmten Dehnung der Volumeinheit durch Zug hinsichtlich der Ausdehnung gleichwerthige Temperaturerhöhung eines Körpers von dem Wärmeausdehnungsquotienten β ist $\frac{\alpha}{\beta}$. Für die Volumvergrösserung ist in beiden Fällen, sowohl bei der Dehnung wie bei der Erwärmung, eine gleiche Arbeitsleistung erforderlich. Dieselbe lässt sich aus der Dehnung durch Zug oder Verdichtung durch Druck ableiten. Die ihr äquivalente Wärmemenge ist in nachfolgender Zusammenstellung unter λ als die durch den Verbrauch für Ausdehnung latent gewordene Wärme in Zehntausendsteln der Gesammtwärmeaufnahme aufgeführt. Diese ganze bei der stattgefundenen Temperaturerhöhung aufgenommene Wärme stellt sich dar als das Product der specifischen Wärme s, des Gewichts der Volumeinheit δ und der Temperaturerhöhung $\frac{\alpha}{\beta}$, mithin als $\frac{\delta s \alpha}{\beta}$:

	α	β	δ	s	λ
Eisen	0,0000481	0,0000350	7,757	0,1098	0,980
Kupfer	0,0000951	0,0000515	8,936	0,0949	1,446
Silber	0,0001401	0,0000573	10,301	0,0577	2,378
Gold	0,0001791	0,0000466	18,035	0,0324	1,899
Platin	0,0000628	0,0000265	21,166	0,0324	0,920
Blei	0,0005634	0,0000854	11,165	0,0314	5,800
Glas	0,0001451	0,0000262	2,446	0,1770	1,441
Wasser bei 16° . .	0,0045854	0,0001600	0,999	1,0000	3,810

[1]) H. Buff, Pogg. Ann. 1872, **145**, 626.

Der unter λ verzeichnete Wärmeantheil beträgt also nicht nur bei den verschiedenen festen Körpern, sondern auch bei dem Wasser nur einen sehr kleinen Bruchtheil des gesammten Wärmeaufwandes. Daher ist die Ausdehnungsarbeit beim Erwärmen fester und flüssiger Körper verhältnissmässig sehr unbeträchtlich und mithin auch die zu überwindende Molekularanziehung. Im Gaszustande wird letztere aber wegen der viel grösseren Vertheilung der Massetheilchen noch weitaus mehr verschwinden.

Im Gaszustande ist also die Molekularanziehung in Folge der lebendigen Kraft, der kinetischen Energie der Moleküle, überwunden. Die einzelnen Moleküle bewegen sich in gerader Linie, bis sie an andere Moleküle oder an feste Körper, Wände und dergleichen anstossen; prallen aber von da gleich elastischen Kugeln wieder ab, um abermals eine geradlinige Bewegung anzunehmen u. s. f.

Für diese Auffassung des Gaszustandes spricht am unmittelbarsten die mikroskopische Wahrnehmung [1]) einer tanzenden Bewegung an feinen Partikelchen, die in der Luft schweben. Es erklärt sich eine solche Bewegungsweise durch die Annahme, dass die Partikelchen durch den häufigen und in verschiedenen Richtungen wirkenden Anstoss der Gasmoleküle in den Bereich der Bewegungen der letzteren mit hereingezogen werden. Weitere Bestätigungen der erwähnten Anschauung über das Wesen der Gase finden sich in den folgenden Entwickelungen dieses und der nachkommenden Kapitel in Form der Uebereinstimmung der aus den Vorstellungen über den Gaszustand gezogenen Folgerungen mit den wirklich beobachteten Eigenschaften und dem Verhalten der Gase hinsichtlich des Druckes, der Ausdehnung, der Dissociation, der Diffusion der Wärmecapacität u. s. w.

Vielfache Erfahrung hat ergeben, dass für die gleiche Gewichtsmenge des nämlichen Gases der auf die Flächeneinheit bezogene Druck fast genau umgekehrt proportional ist dem Volum, welches das Gas erfüllt (Boyle'sches oder Mariotte'sches Gesetz), und direct proportional ist der von — 275° an gezählten Temperatur (Gay-Lussac'sches Gesetz). Bezeichnet man die einerseits von den Volumen v_1 und v_2 und andererseits von den Temperaturen t_1 und t_2 abhängigen Drucke durch p_1 und p_2, so besteht gemäss den erwähnten beiden Gesetzen sehr angenähert die erfahrungsmässige Beziehung, das Gay-Lussac-Boyle'sche Gesetz:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{(275 + t_1)v_2}{(275 + t_2)v_1} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (5)$$

Dieses Gesetz ergiebt sich aber auch als eine Folge aus der dargelegten Anschauung hinsichtlich des Gaszustandes, insofern man das eigene

[1]) Adolf Fick, die Naturkräfte in ihren Wechselbeziehungen; populäre Vorträge, Würzburg, 1869, S. 27.

Volum der Moleküle vernachlässigen darf gegen das Gesammtvolum des Gases und ferner voraussetzen darf, dass die Wirkung der Molekularanziehung gegenüber der Wirkung der lebendigen Kraft der fortschreitenden Molekularbewegung verschwindet. Derartige Gase, welche der letzteren Voraussetzung genügen, nennt man vollkommene Gase. Unter den Körpern, welche diesem, streng genommen nur ideellen vollkommenen Gaszustande nach ihren beobachteten Eigenschaften sehr nahe stehen, sind in erster Linie die drei sehr weit von ihrem Condensationspunkt abstehenden Gase: Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, und ferner die aus den beiden letzteren gemischte und vielfach untersuchte Luft zu nennen.

Der Druck der Gase ergiebt sich als die Wirkung der Summe aller Stösse, welche die Gasmoleküle in Folge ihrer fortschreitenden Bewegung ausüben [1]).

Ist ein Gas lange genug in einem Gefäss aufbewahrt worden, so befindet es sich nach den gewöhnlichen Bezeichnungen in Ruhe, obgleich die Moleküle nach allen möglichen Richtungen herum fliegen. Es gehen dann durch eine gedachte ebene Fläche gerade so viele Moleküle in der einen Richtung in den Raum A, wie in derselben Zeit in der entgegengesetzten Richtung in den Raum B. Es seien N Moleküle in der Volumeinheit, ein jedes von der Masse M und der Geschwindigkeit V, deren Componenten seien u in der Richtung senkrecht zur Ebene und zwar von A nach B und v und w in den zwei anderen Richtungen, die parallel dieser Ebene sind. Die Anzahl der Moleküle, welche in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit der Ebene von A nach B übergehen, ist Nu. Die Bewegungsgrösse, das Moment jedes dieser Moleküle, gerechnet in der Richtung AB, ist Mu. Daher ist die in dieser Richtung dem Raume B in der Zeiteinheit mitgetheilte Bewegungsmenge $Nu.Mu = MNu^2$. Da dieses Bombardement des Raumes B keine Bewegung in dem Gase hervorruft, so muss auf das Gas von den Wänden des Gefässes ein Druck p ausgeübt werden, der für jede Flächeneinheit ist

$$p = MNu^2 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

Es ist nun nach der Figur 1 auf S. 38

$$V^2 = u^2 + r^2$$
$$r^2 = v^2 + w^2,$$

daher

$$V^2 = u^2 + v^2 + w^2 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

Wenn aber, wie bei jedem in Ruhe befindlichen Gase, der Druck nach allen Richtungen gleich ist, dann ist $u^2 = v^2 = w^2$ und daher $V^2 = 3u^2$.

[1]) Eine betreffende mathematische Entwickelung wurde zuerst gegeben von Dan. Bernoulli, Hydrodynamica, 1738, sectio decima, p. 200, wovon ein kurzer Auszug in Pogg. Ann. **107**, 490.

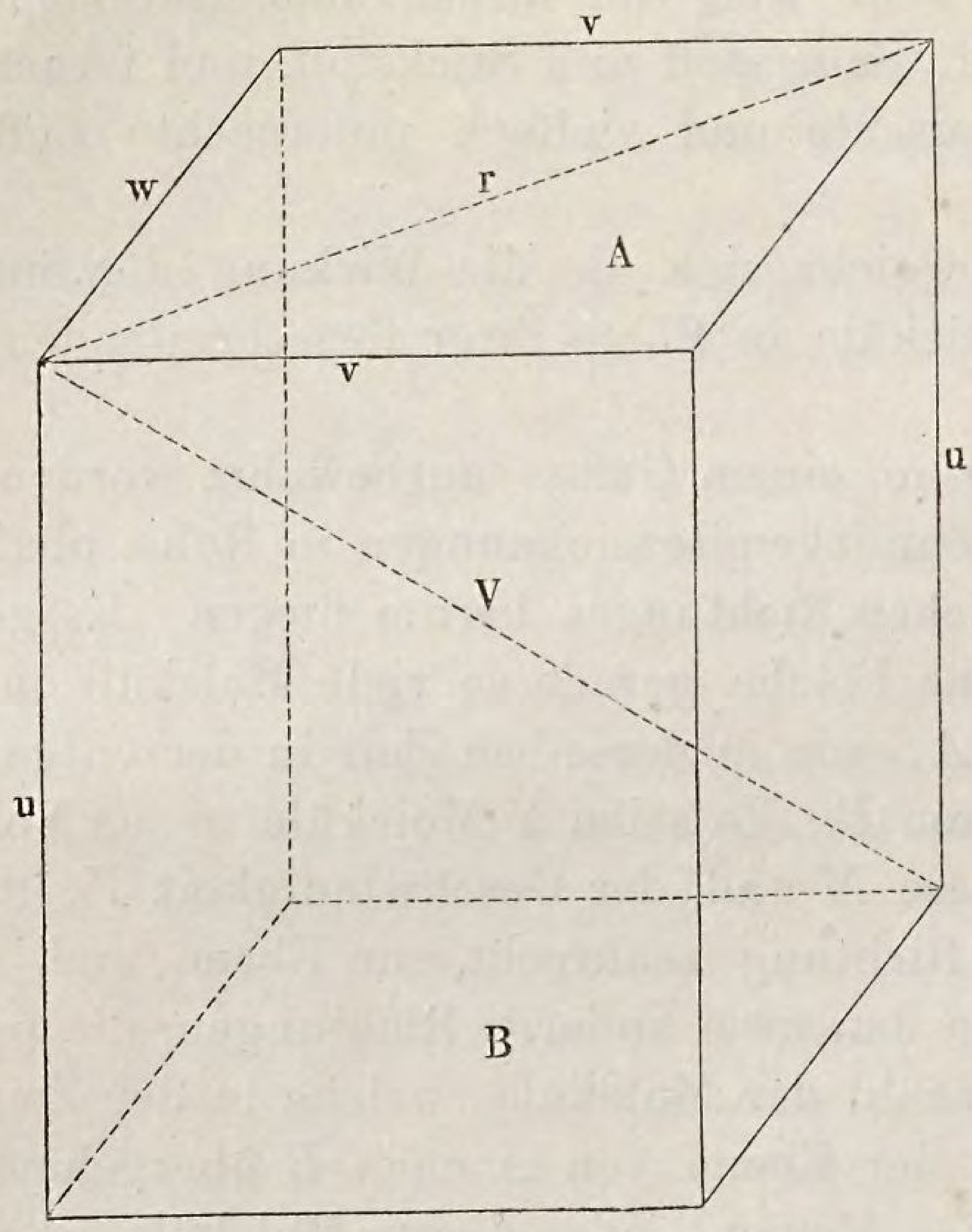
Da mithin $u^2 = \frac{1}{3} V^2$ ist, so beträgt nach Gleichung 6 der Druck p des Gases auf die Flächeneinheit

$$p = \tfrac{1}{3} M N V^2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

oder

$$p = \tfrac{1}{6} N \frac{M V^2}{2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (9)$$

Fig. 1.



worin M die Masse jedes Moleküls, N die Anzahl von Molekülen in der Volumeinheit und V^2 das Quadrat der Geschwindigkeit bedeutet[1]).

Unter der lebendigen Kraft $\frac{M V^2}{2}$ der Molekularbewegung eines Gases ist hierbei die mittlere lebendige Kraft eines Moleküls zu verstehen. Es müssen nämlich in Folge der in mannigfaltigster Weise stattfindenden häufigen Zusammenstösse die einzelnen Moleküle auch die mannigfaltigsten Schwankungen in ihrer Geschwindigkeit zeigen. Jedes Molekül wird bei jedem Zusammenstoss sowohl die Richtung, wie seine Geschwindigkeit ändern. In einem gegebenen Augenblick besitzen die einzelnen Moleküle die verschiedenartigsten lebendigen Kräfte $\frac{M V_1^2}{2}, \frac{M V_2^2}{2}, \frac{M V_3^2}{2} \ldots$ bei stets gleichbleibender Gesammtsumme der lebendigen Kräfte. Die Wirkung bezüglich des Druckes ist aber dieselbe, als ob allen N Molekülen die gleiche mittlere lebendige Kraft

$$\frac{M V^2}{2} = \frac{\frac{M V_1^2}{2} + \frac{M V_2^2}{2} + \frac{M V_3^2}{2} + \ldots}{N}$$

zukomme.

[1]) Diese Grundgleichung der mechanischen Gastheorie wurde von Krönig, Pogg. Ann. 1856, **99**, 315, unter vereinfachenden Annahmen entwickelt, von R. Clausius, Pogg. Ann. 1857, **100**, 353, unter Anwendung höherer Mathematik strenger bewiesen. Später hat L. Pfaundler, Wien. Akad. Ber. 1871, 2. Abth., **63**, 159; Pogg. Ann. 1871, **144**, 428; auch meine „allgem.

Relativ den meisten Molekülen wird die mittlere lebendige Kraft zukommen. Gleiche Abweichungen von dieser nach oben wie nach unten werden bei einer mit der Grösse dieser Abweichungen rasch abnehmenden Anzahl von Molekülen statthaben, so dass nur einige Moleküle sich sehr langsam bewegen und ebenso sehr wenige mit ausserordentlich grosser Geschwindigkeit.

In dieser Hinsicht wird die Vertheilung der Moleküle nach ihren Geschwindigkeiten durch dieselbe mathematische Formel bestimmt, wie die Vertheilung von Beobachtungen nach der Grösse ihrer Fehler, oder wie die Vertheilung der Schusslöcher auf einer Scheibe nach der Entfernung vom Zielpunkte, vorausgesetzt, dass eine grosse Menge von Schüssen von Schützen von gleicher Geschicklichkeit abgefeuert wird.

In Gleichung 8 auf S. 38 bezeichnet das Product MN der Masse eines jeden einzelnen Moleküls in die Anzahl der in der Volumeinheit vorhandenen Moleküle die Masse der in der Volumeinheit befindlichen Substanz, d. h. das durch den Versuch ermittelbare Gewicht der Volumeinheit $\varrho = MN$. Man hat daher

$$p = {}^1/_3\, \varrho\, V^2. \qquad (10)$$

Die Temperatur eines Gases ist aber von der Gasdichte unabhängig. Es geht dieses hervor aus dem berühmten Versuche [1]), wonach keine Temperaturänderung stattfindet, wenn ein Gasvolum sich in einen leeren Raum hinein ausdehnt. Hierbei ändert sich die Zahl der in der Raumeinheit enthaltenen Moleküle, aber im Hineinfliegen in den leeren Raum ist für die einzelnen Moleküle keine Ursache für eine Geschwindigkeitsänderung gegeben.

Daher ist für das nämliche Gas unabhängig vom Drucke oder der Dichte die Temperatur gleich, wenn das mittlere Quadrat der Molekulargeschwindigkeit V^2 oder die mittlere lebendige Kraft, die kinetische Energie $\frac{MV^2}{2}$ der einzelnen Moleküle die gleiche ist. Bezeichnen also für zwei Mengen des nämlichen Gases t_1 und t_2 die Temperaturen und V_1 und V_2 die zugehörigen Geschwindigkeiten der Moleküle, so ist

$$\text{für } t_1 = t_2 \text{ auch } V_1^2 = V_2^2 \text{ und } \frac{MV_1^2}{2} = \frac{MV_2^2}{2} \quad . \quad . \quad (11)$$

Folglich ist nach Gleichungen 10 auf S. 39 und 9 auf S. 38 der Gasdruck p proportional der Dichte ϱ oder der Anzahl N der Moleküle in der Volumeinheit. Es ist dies das auch durch

u. physikal. Chemie", S. 16 ff., eine allgemein giltige, aber doch elementare Ableitung erdacht. Die vorstehend eingehaltene Entwickelung folgt J. C. Maxwell, Theorie der Wärme, übersetzt von F. Neesen, 1878, 353 ff.

[1]) Ursprünglich von Gay-Lussac angestellt und später von Joule, Phil. Mag. (3) 26, 369, mit feineren Mitteln wiederholt.

die unmittelbare Erfahrung gefundene Gesetz von Boyle oder von Mariotte (s. S. 36).

Nach Gleichung 9 auf S. 38 ist bei gleichbleibender Anzahl N der Moleküle in der Volumeinheit der Druck proportional der mittleren kinetischen Energie $\frac{MV^2}{2}$ der einzelnen Gasmoleküle. Nach dem Gay-Lussac'schen Erfahrungsgesetze (s. S. 36) ist derselbe aber auch proportional der von — 275° an gezählten, der sogenannten absoluten Temperatur. Demnach ist

$$\frac{V_1^2}{V_2^2} = \frac{\frac{MV^2}{2}}{\frac{MV_1^2}{2}} = \frac{275 + t_1}{275 + t_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Oder mit Worten, es verhalten sich die lebendigen Kräfte der Molekularbewegung des nämlichen Gases wie die absoluten Temperaturen.

Weiter ist aber bewiesen[1]), dass in einer Mischung von zwei verschiedenen Gasen nach hinlänglich vielen Stössen, in Wirklichkeit schon nach einer äusserst kurzen Zeit, die Moleküle beider Art im Gemenge dieselben mittleren lebendigen Kräfte haben, wenn solche vorher verschieden gewesen sind.

Zwei Gruppen von Molekülen, deren Masse M_1 und M_2 verschieden ist, werden bei der Bewegung in demselben Gefässe durch ihre Zusammenstösse ihre Energie gegenseitig austauschen, bis die mittlere kinetische Energie eines einzelnen Moleküls in beiden Gruppen dieselbe ist. Folglich ist der nach Gleichung 12 ausgesprochene Satz auch auf die Mischung mehrerer Gase auszudehnen. Demnach ergiebt sich die Gleichheit der mittleren lebendigen Kraft oder kinetischen Energie aller Bestandtheile einer Gasmischung.

Beim Mischen verschiedener, chemisch nicht auf einander einwirkender Gase von gleicher Temperatur bleibt nun diese Temperatur unverändert, unabhängig vom Mengenverhältniss der gemischten Gase und ihrem Volume. Ist hierbei der Druck der zu mischenden Gase der gleiche und das Volum der Mischung gleich der Summe der Volume der Bestandtheile, so ändert sich auch der Druck nicht. Hieraus geht hervor, dass, wenn überhaupt eine Uebertragung von lebendiger Kraft von einem Gase auf das andere stattfände, der Verlust des einen Gases an lebendiger Kraft der Molekularbewegung nur in Form von Molekularbewegung auf das andere Gas übergegangen sein könnte, da gemäss der Gleichung 9 auf S. 38 der Druck von der gesammten lebendigen Kraft

[1]) Maxwell, Phil. Mag. 1860, (4) **19**, 19; auch in Alex. Naumann's allgem. u. physikal. Chemie, S. 23.

der fortschreitenden Bewegung aller Moleküle, bei einer Mischung zweier Gase also von $\frac{N_1 M_1 V_1^2}{2} + \frac{N_2 M_2 V_2^2}{2}$ abhängt.

Nach der mechanischen Wärmetheorie steht die lebendige Kraft der Molekularbewegung zu der gesammten, in einem Gase enthaltenen lebendigen Kraft in einem für dasselbe Gas bei allen Temperaturen constanten Verhältniss [1]). Dieses Verhältniss ist aber im Allgemeinen für verschiedene Gase verschieden und nur in dem besonderen Falle gleichatomiger Moleküle dasselbe, wie ausser theoretischen Gründen auch die bezüglich der specifischen Wärme vorliegenden Beobachtungen zeigen [2]).

Mithin kann im Allgemeinen lebendige Kraft der Molekularbewegung nicht von einem Gase auf das andere übertragen werden, ohne dass zugleich in den Gasen enthaltene anderweitige lebendige Kraft in solche für Molekularbewegung oder umgekehrt umgewandelt würde. Dadurch müssten Druckänderungen beim Mischen erzeugt werden, die im Widerspruch mit den Ergebnissen der Erfahrung stehen.

Da aber im Falle einer verschiedenen mittleren lebendigen Kraft der Molekularbewegung bei gleicher Temperatur beim Mischen verschiedener Gase ein Ausgleich stattfinden müsste, so folgt zunächst unmittelbar für ungleichatomige Gase gleiche, mittlere, lebendige Kraft der Molekularbewegung bei gleicher Temperatur. Dieselbe ergiebt sich aber dann auch für Gase von gleicher Atomanzahl im Molekül. Denn wenn bei gleicher Temperatur die mittleren lebendigen Kräfte der Molekularbewegung, z. B. für den zweiatomigen Wasserstoff und die dreiatomige Kohlensäure einerseits gleich sein müssen und andererseits ebenfalls für den zweiatomigen Sauerstoff und die dreiatomige Kohlensäure, so hat auch der zweiatomige Sauerstoff bei gleicher Temperatur die gleiche mittlere lebendige Kraft der Molekularbewegung wie der gleichfalls zweiatomige Wasserstoff.

S o n a c h s i n d b e i g l e i c h e r T e m p e r a t u r d i e m i t t l e r e n l e b e n d i g e n K r ä f t e d e r M o l e k u l a r b e w e g u n g v e r s c h i e d e n e r G a s e g l e i c h g r o s s: $\frac{M_1 V_1^2}{2} = \frac{M_2 V_2^2}{2}$.

Folglich erweitert sich die Gleichung 12 auf S. 40 zu

$$\frac{\frac{M_1 V_1^2}{2}}{\frac{M_2 V_2^2}{2}} = \frac{275 + t_1}{275 + t_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

1) R. Clausius, Pogg. Ann. 1857, **100**, 355, 377; Abhandlungssamml. **2**, 232, 256.

2) Clausius, a. a. O. — Alex. Naumann, Ann. Chem. Pharm. 1867, **142**, 265; E. Budde, Ber. deutsch. chem. Ges. 1870 726. Vgl. auch das Kapitel IX über specifische Wärme der Gase.

worin für verschiedene Gase M_1 und M_2 die Molekülmassen, t_1 und t_2 die Temperaturen, V_1^2 und V_2^2 die mittleren Quadrate der Geschwindigkeit bezeichnen, d. h. ganz allgemein verhalten sich auch für verschiedene Gase die mittleren lebendigen Kräfte der Molekularbewegung wie die absoluten, die von — 275° an gezählten Temperaturen.

Nach Gleichung 9 auf S. 38 besteht für die Drucke p_1 und p_2 verschiedener Gase, wenn neben den vorstehenden Bezeichnungen N_1 und N_2 die Anzahl der Moleküle beider Gase in der Volumeinheit bedeuten, das Verhältniss

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{{}^1/_6 N_1 \frac{M_1 V_1^2}{2}}{{}^1/_6 N_1 \frac{M_2 V_2^2}{2}}$$

und hiernach gemäss der vorigen Gleichung 13

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{N_1 \frac{M_1 V_1^2}{2}}{N_2 \frac{M_2 V_2^2}{2}} = \frac{N_1 (275 + t_1)}{N_2 (275 + t_2)} = \frac{N_1 T_1}{N_2 T_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

d. h. die Drucke beliebiger Gase verhalten sich wie die Anzahl der Moleküle in der Volumeinheit und wie die absoluten Temperaturen.

Setzt man nun in vorstehender Gleichung

$$p_1 = p_2 \text{ und } T_1 = T_2,$$

so ist

$$1 = \frac{N_1}{N_2}, \text{ folglich } N_1 = N_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

d. h. bei gleichem Druck und gleicher Temperatur enthalten gleiche Volume verschiedener Gase eine gleiche Anzahl von Molekülen.

Es ist dies das Avogadro'sche Gesetz, eine der Hauptgrundlagen der heutigen wissenschaftlichen Chemie.

Vorstehender Satz wurde zuerst als „nächstliegende und, wie es scheine, einzig zulässige Hypothese" aufgestellt von A. Avogadro. Nach der in den vorausgegangenen Entwickelungen gegebenen Ableitung darf man denselben nunmehr als ein Gesetz bezeichnen, dessen Giltigkeit eine durchgreifende sein muss. Dem entsprechend ist auch keine einzige Ausnahme erwiesen. Da, wo man solche finden zu können wähnte, hat sich stets bei näherer Untersuchung ergeben, dass man von falschen Voraussetzungen hinsichtlich der Zusammensetzung der Moleküle ausgegangen war, welche von bekannten Mengen bekannter Grundstoffe ge-

bildet wurden (vgl. Kapitel XII über Dissociation der Gase und Kapitel XV: „abnorme Dampfdichten").

Die erlangten einfachen Beziehungen für den Gaszustand wurden unter der Voraussetzung entwickelt, dass die Wirkung der Molekularanziehung, gegenüber der Wirkung der lebendigen Kraft der fortschreitenden Molekularbewegung, und dass ferner das eigene Volum der Moleküle an sich, gegenüber dem Gesammtvolume der Gase, verschwinde (siehe S. 37). So lange dies der Fall ist, hat das Boyle'sche oder Mariotte'sche Gesetz strenge Geltung, d. h. es ist

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{v_2}{v_1} \text{ oder } p_1 v_1 = p_2 v_2 \text{ oder } \frac{p_1 v_1}{p_2 v_2} = 1,$$

wenn p_1 und p_2 die Drucke und v_1 und v_2 die zugehörigen Volume bedeuten.

Die obigen Voraussetzungen treffen aber nicht mehr zu, selbst für solche Gase, welche unter gewöhnlichen Verhältnissen dem vollkommenen Gaszustande am nächsten stehen, wenn durch Verringerung des Volums die Moleküle so nahe gebracht werden, dass sich ihre gegenseitige Anziehung geltend macht. Dadurch nimmt zunächst das Volum stärker ab, als der Druck zunimmt, weil zu der Wirkung des Drucks für sich noch die Wirkung der bei abnehmender Entfernung rasch sich steigernden Anziehung der Moleküle kommt. In Folge dessen werden die Producte $p\,v$ mit wachsendem Druck immer kleiner.

Mit der fortwährenden Abnahme des Volums wird aber der mittlere Abstand der Moleküle endlich so gering, dass ihm gegenüber die Dimensionen der Moleküle nicht mehr verschwinden, sondern der von den Molekülen selbst erfüllte Bruchtheil des gering gewordenen Gesammtvolums eine beträchtliche Grösse erreicht. Der von den Molekülen selbst erfüllte Raum wird durch Zunahme des Drucks jedenfalls nicht wesentlich verringert. Daher muss von einer gewissen Grenze ab bei weiterer Zunahme des Drucks die vorherige stärkere Volumverminderung allmälig wieder abnehmen. Von einem Minimalwerth ab wachsen die Producte pv wieder, erreichen allmälig den für den vollkommenen Gaszustand geltenden Betrag, um diesen bei weiter steigendem Druck immer mehr zu überschreiten. Die Abweichung von dem Boyle'schen oder Mariotte'schen Gesetz erfolgt nun im entgegengesetzten Sinne als bei der anfänglichen, den vollkommenen Gaszustand zunächst aufhebenden Zunahme des Drucks.

Dieses Verhalten der Gase bei starken Drucken stellen die nachfolgenden Beobachtungswerthe[1]) für den Stickstoff dar, welcher bei geringem Druck dem Boyle'schen oder Mariotte'schen Gesetz mit vollkommener Strenge folgt und auch bei gewöhnlichem Atmosphärendruck dem vollkommenen Gaszustande noch ziemlich nahe steht.

[1]) L. Cailletet, Compt. rend. 88, 61; Jahresber. für Chemie f. 1879, 69.

Zusammendrückbarkeit des Stickstoffs bei + 15°.

Druck p	Volum v	Product pv	Temperatur
39,359 m	207,93	8184	15,0°
44,264	184,20	8153	15,1
49,271	162,82	8022	15,1
49,566	161,85	8022	14,9
59,462	132,86	7900	15,0
64,366	123,53	7951	15,0
69,367	115,50	8011	15,0
74,330	108,86	8091	15,1
79,234	103,00	8162	15,1
84,388	97,97	8267	15,2
89,231	93,28	8323	15,2
99,188	86,06	8536	15,4
109,199	77,70	8484	15,6
114,119	76,69	8751	15,7
124,122	71,36	8857	16,0
144,241	62,16	8966	16,3
149,205	59,70	8907	16,5
154,224	58,18	8973	16,6
164,145	54,97	9023	16,8
174,100	52,79	9191	17,0
181,985	51,27	9330	17,2

Unter den vorstehenden Drucken ist somit auch der Stickstoff kein vollkommenes Gas mehr. Es macht sich unter diesen Umständen auch bei ihm, wie bei allen unvollkommenen Gasen, die wechselseitige Anziehung der Moleküle in nicht zu vernachlässigender Weise bemerklich.

Zur Erkennung des vollkommenen oder unvollkommenen Zustandes eines Gases bieten sich überhaupt folgende Merkmale. Es wurde oben (S. 39) nachgewiesen, dass bei gleicher Temperatur das Volum vollkommener Gase umgekehrt proportional dem Druck ist. Nimmt nun ein Gas bei gleichbleibender Temperatur, z. B. unter dem doppelten Druck, das halbe Volum ein, so ist man berechtigt, umgekehrt zu schliessen, dass es ein vollkommenes Gas, dass die Anziehung zwischen den Molekülen verschwindend klein ist. Ziehen sich aber die Moleküle gegenseitig erheblich an, so wird das Gas durch doppelten Druck nicht nur auf das halbe Volum gebracht werden, sondern auch dadurch, dass die mittlere Entfernung der Gasmoleküle jetzt kleiner als vorher, die Anziehung der-

selben mithin grösser geworden ist, eine weitere Volumverminderung erleiden. Wenn demnach die Volumverminderung eines Gases bei steigendem Druck eine stärkere ist, als dem umgekehrten Verhältniss des letzteren entspricht, wenn mit wachsendem Druck die Producte pv des Drucks p in das zugehörige Volum v abnehmen, so ist zu schliessen, dass das Gas ein unvollkommenes ist, dass eine merkliche Anziehung seiner Moleküle statt hat. Angestellte Versuche [1]) zeigen, dass der Bruchtheil, um welchen sich bei gleichem relativem Wachsthum des Drucks ein unvollkommenes Gas mehr zusammenzieht, als dem umgekehrten Verhältnisse des Drucks entspricht, mit steigendem Anfangsdruck zunächst zunimmt. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass die Molekularanziehung zu einer höheren Potenz der Entfernung im umgekehrten Verhältnisse steht. Nach schon älteren Versuchen [2]) ist auch die Luft kein ganz vollkommenes Gas, indem deren Volum stärker abnimmt, als dem umgekehrten Verhältnisse des Drucks entspricht. Bestätigt wird dieser unvollkommene Gaszustand der Luft durch anderweitige Versuche [3]), nach welchen sogar der Wasserstoff ein nicht ganz vollkommenes Gas ist. Dass alle Gase bei wachsendem Druck und der dadurch bedingten Abnahme des mittleren Abstandes ihrer Moleküle sich immer mehr von dem vollkommenen Gaszustande entfernen, ist unterdess durch umfassende Versuche verschiedener Forscher [4]) nachgewiesen worden.

Doch ist, wie schon erörtert wurde, die Abnahme der Producte pv mit wachsendem Druck keine unbegrenzte. Alle untersuchten [5]) Gase, mit Ausnahme des regelmässig abnehmenden Wasserstoffs, zeigten ein Minimum des Productes pv, welches nahe folgenden Quecksilberdrucken lag:

für	Stickstoff	bei	50 m
„	Sauerstoff	„	100
„	Luft	„	65
„	Kohlenoxyd	„	50
„	Methan	„	120
„	Aethylen	„	65

Mit weiter zunehmendem Druck wachsen die Producte pv wieder. Diese bei sehr hohem Drucke stattfindende Umwandlung der negativen

[1]) Regnault, Mémoires de l'académie 1847, **21**, 329 bis 428; Jahresber. für Chemie f. 1847 und 1848, 136.

[2]) Regnault, Jahresber. für Chemie f. 1847 u. 1848, 136; f. 1863, 89.

[3]) Von Joule und W. Thomson, vgl. Jahresber. für Chemie f. 1854, 48.

[4]) L. Cailletet, Compt. rend. **70**, 1133; **88**, 61; Jahresber. für Chemie f. 1870, 53; f. 1879, 69. E. H. Amagat, Compt. rend. **75**, 479; **88**, 336; Jahresber. für Chemie f. 1872, 40; f. 1879, 70. Siehe auch Natterer, Wien. Akad. Ber. **12**, 199; Jahresber. für Chemie f. 1854, 87.

[5]) E. H. Amagat, Compt. rend. **88**, 336; **89**, 437; Jahresber. für Chemie f. 1879, 71. — L. Cailletet, Compt. rend. **70**, 1131; **88**, 61; Jahresber. für Chemie f. 1870, 52; f. 1879, 70.

Abweichung vom Boyle'schen oder Mariotte'schen Gesetz in eine positive, war früher schon für Luft, Stickstoff und Kohlenoxyd beobachtet worden [1]). Ihre Erklärung wurde ebenfalls oben (S. 43) schon angedeutet.

Umgekehrt werden nicht vollkommene Gase dem vollkommenen Gaszustande näher gebracht durch Verdünnung, also dadurch, dass man die mittlere Entfernung ihrer Moleküle und hiermit die Molekularanziehung verringert. Dem entsprechend folgt die Luft [2]) unter dem sehr geringen Druck von 6,5 bis 10,5 mm Quecksilberhöhe dem Boyle'schen oder Mariotte'schen Gesetz mit vollkommener Strenge. Im Mittel von 41 Versuchsreihen ergab sich, wenn $v_2 > v_1$, $\frac{p_1 v_1}{p_2 v_2} = 1{,}0014$.

Einen schönen Beleg für die Möglichkeit, unvollkommene Gase dem vollkommenen Gaszustande durch Verdünnung, d. h. durch Vergrösserung der mittleren Entfernung ihrer Moleküle, auch bei verhältnissmässig niedrigen Temperaturen nahe zu bringen, liefern die bei den Chemikern zum Zweck der Molekulargewichtsfeststellung ganz gebräuchlich gewordenen Dampfdichtebestimmungen in der Barometerleere [3]) bei geringem Druck. Es werden dieselben ausgeführt vermittelst eines Apparates, welcher der Hauptsache nach aus einer in einem Dampfbade erhitzbaren langen Barometerröhre besteht und somit eine Toricelli'sche Leere von grösserem Rauminhalte darbietet. Mit diesem Apparate wurden bei 100^0 im Dampfe des siedenden Wassers die theoretischen Dampfdichten von vielen bei 120^0 bis 150^0 siedenden Körpern mit grosser Schärfe genommen. Ebenso wurden bei 185^0, im Dampf des siedenden Anilins, die Dampfdichten des Anilins selbst, des bei 198^0 siedenden Toluidins und des bei 218^0 siedenden Naphtalins mit Sicherheit ermittelt und sogar für das bei 291^0 siedende Cumarin die Gasdichte mit hinreichender Genauigkeit bestimmt [4]).

Auch durch Temperaturerhöhung werden die Gase dem vollkommenen Gaszustande näher gebracht, indem die Molekularanziehung im Vergleich zu den Wirkungen der erhöhten lebendigen Kraft der Molekularbewegungen geringer wird. So wurden für die Zusammendrückbarkeit des Wasserstoffs und der Luft bei hohen Temperaturen, bei welchen sich ein unter dem Druck von 2 Atmosphären stehendes Gasvolum nach Oeffnung eines Hahns auf das doppelte Volum ausdehnte, nachstehende Werthe von $\frac{p\,v}{p'\,v'}$ gefunden [5]):

1) Natterer, Wien. Akad. Ber., 2. Abth., 5, 351; 6, 557; 12, 199; Jahresber. für Chemie f. 1851, 59; f. 1854, 87.

2) E. H. Amagat, Ann. chim. phys. (5) 8, 270; Jahresber. für Chemie f. 1876, 39.

3) A. W. Hofmann, Ber. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 198.

4) J. W. Brühl, Ber. deutsch. chem. Ges. 1879, 197; Jahresber. für Chemie f. 1879, 48.

5) Amagat, Compt. rend. 75, 479; Jahresber. für Chemie f. 1872, 40.

Temperatur	Luft	Wasserstoff
100^0	1,00011	—
250^0	1,00025	0,99986
320^0	1,00018	—

Beide Körper dürfen also unter 2 Atmosphären Druck bei den Temperaturen von 100^0 und darüber als nahezu vollkommene Gase angesehen werden.

Für dem vollkommenen Gaszustande ferner stehende Körper nimmt mit steigender Temperatur die Abweichung vom Boyle'schen oder Mariotte'schen Gesetz regelmässig ab wie der Ausdehnungscoëfficient, welch letzterer seinen Grenzwerth nahezu in demselben Moment erreicht, in welchem das Gas dem Mariotte'schen Gesetz zu folgen beginnt. Es zeigen dies die nachstehenden, aus Versuchsergebnissen hervorgegangenen Werthe. Für die Erkenntniss der Zusammendrückbarkeit wurde von dem Atmosphärendruck ausgegangen und wurden dann die Gase auf die Hälfte des ursprünglichen Volums gebracht. Bei der Berechnung der Wärmeausdehnung wurde der Ausdehnungscoëfficient der Luft beständig = 0,00367 gesetzt [1]).

Zusammendrückbarkeit: $\frac{p_1 v_1}{p_2 v_2}$.

Temperatur	Schweflige Säure	Kohlensäure
bei 8^0	—	1,0065
„ 15	1,0185	—
„ 50	1,0110	1,0036
„ 100	1,0054	1,0023
„ 150	1,0032	1,0014
„ 200	1,0021	1,0008
„ 250	1,0016	1,0006

[1]) E. H. Amagat, Arch. phys. nat. (2) **40**, 320; Jahresber. für Chemie f. 1871, 55.

Ausdehnungscoëfficient.

Temperatur	Schweflige Säure	Kohlensäure
bei 0°	—	0,003724
zwischen 0 und 10	0,004233	—
„ 10 „ 20	0,004005	—
bei 50	0,003846	0,003704
„ 100	0,003757	0,003695
„ 150	0,003718	0,003690
„ 200	0,003695	0,003687
„ 250	0,003685	0,003682

Ausdehnungscoëfficient der Luft.

bei 3656 mm Spannung	0,003709 [1])
„ 760 mm „	0,003665 [2])
„ 110 mm „	0,003648 [1])
„ bedeutender Verdünnung	0,00364166 [1])
zwischen 0° und — 87,9° bei etwa 2,4 fachem Luftdruck	0,0036754 [3])

Folglich ist der Ausdehnungscoëfficient, welcher für in bedeutendem Grade verdünnte Luft übereinstimmend mit demjenigen für bedeutend verdünnte Kohlensäure = 0,00364166 [4]) gefunden wurde, der dem vollkommenen Gaszustande am meisten entsprechende. Aus ihm ergiebt sich nebenbei der absolute Nullpunkt der Temperatur zu $-\frac{1}{0,00364166} = -274,6^0$ [4]), in runder Zahl — 275°. Zeigt also ein Gas den Ausdehnungscoëfficienten 0,003642 nicht, so hat dasselbe unter den vorliegenden Umständen noch nicht den vollkommenen Gaszustand erreicht, steht demselben aber um so näher, je geringer der Unterschied zwischen dem beobachteten und dem ideellen Ausdehnungscoëfficienten 0,003642 ist.

1) Pogg. Ann. **119**, 390 u. 392.
2) Zwischen 0° und 100°, Regnault, Pogg. Ann. **65**, 412.
3) Regnault, Jahresber. für Chemie f. 1849, 29; Pogg. Ann. **77**, 109.
4) Rankine, vgl. Pogg. Ann. **119**, 392; Jahresber. für Chemie f. 1851, 48.

Als Kennzeichen für den unvollkommenen Gaszustand sind also zu betrachten erhebliche Abweichungen von den Gesetzen von Boyle oder Mariotte und von Gay-Lussac.

VI. Relatives Gewicht der Gasmoleküle und Elementatome.

Nach dem Avogadro'schen Gesetz (s. S. 42) enthalten gleiche Volume verschiedener Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur eine gleiche Anzahl n von Molekülen. Daher giebt das Verhältniss der Gewichte G_1 und G_2 gleicher Volume verschiedener Gase unter gleichen Umständen zugleich das Verhältniss der Gewichte $\mathfrak{M}_1$ und $\mathfrak{M}_2$ der einzelnen Moleküle. Das Gewichtsverhältniss gleicher Volume verschiedener Gase wird aber durch die specifischen Gewichte oder Dichten d_1 und d_2 ausgedrückt, welche angeben, wie viel mal soviel ein gewisses Volum eines Gases wiegt, als ein gleiches Volum Luft unter denselben Umständen, bei derselben Temperatur und bei demselben Druck. Es besteht die Beziehung

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{G_1}{G_2} = \frac{\frac{G_1}{n}}{\frac{G_2}{n}} = \frac{\mathfrak{M}_1}{\mathfrak{M}_2}, \text{ wonach } \frac{\mathfrak{M}_2}{d_2} = \frac{\mathfrak{M}_1}{d_1} = \frac{\mathfrak{M}}{d} \quad . \quad . \quad (16)$$

d. h. der Quotient $\frac{\mathfrak{M}}{d}$ des Molekulargewichts durch die Dichte ist eine für alle Gase gleiche Grösse.

Aus Gleichung 16 folgt

$$\mathfrak{M}_1 = \frac{\mathfrak{M}}{d} d_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

Um also das Molekulargewicht eines Gases aus seiner Dichte abzuleiten, hat man letztere mit dem constanten, ein- für allemal durch genaue Feststellung sowohl der Dichte als des Molekulargewichts irgend eines Gases zu ermittelnden Quotienten $\frac{\mathfrak{M}}{d}$ zu multipliciren.

Nun hat das durch chemische Analysen und Synthesen bestimmte Gewichtsverhältniss der Elemente in ihren Verbindungen ausnahmslos gelehrt, dass kein Element in so geringer Menge mit anderen Elementen sich vereinigen kann, wie der Wasserstoff. Da also der Wasserstoff in der geringsten relativen Gewichtsmenge in Verbindungen vorkommt, so

hat man das Atomgewicht desselben = 1 gesetzt. Auf diese Einheit bezieht man nun auch die Molekulargewichte.

Nach chemischen Untersuchungen vereinigt sich nun 1 Atom, d. i. 1 Gewichtstheil Wasserstoff mit 35,46 Gewichtstheilen Chlor zu 36,46 Gewichtstheilen der gasförmigen Verbindung Chlorwasserstoff von dem specifischen Gewicht $d = 1,264$. Nun darf aber das Molekulargewicht des Chlorwasserstoffs durch keine kleinere Zahl, als eben durch 36,46 bezeichnet werden, da es nicht weniger als 1 Atom Wasserstoff enthalten kann. Nimmt man nun an, dass diese kleinstmögliche Gewichtsmenge 36,46, und nicht ein Vielfaches derselben nach ganzen Zahlen, das Molekül des Chlorwasserstoffs ausdrücke, so ist der vorhin erwähnte, constante Quotient $\frac{\mathfrak{M}}{d} = \frac{36,46}{1,264} = 28,84$.

Das specifische Gewicht des Wasserstoffs ist $= 0,0692$ gefunden worden. Demnach berechnet sich das Molekulargewicht des Wasserstoffs $\mathfrak{M}_h = \frac{\mathfrak{M}}{d} d_h = 28,84 \,.\, 0,0692 = 1,995$. Da diese Zahl nur sehr wenig von 2, von dem Doppelten des Atomgewichts des Wasserstoffs, abweicht und Bruchtheile von Atomen nicht zulässig sind, so ist das Molekulargewicht des Wasserstoffs = 2 zu setzen, und die nur 0,25 Proc. betragende Abweichung auf Rechnung von Versuchsfehlern zu schreiben, welche besonders der Bestimmung der zur Ableitung des Quotienten $\frac{\mathfrak{M}}{d}$ benutzten Dichte des Chlorwasserstoffs anhaften. Hiernach und nach der genauer bestimmten Dichte des Wasserstoffs ergiebt sich nun mit etwas grösserer Sicherheit $\frac{\mathfrak{M}}{d} = \frac{2}{0,0692} = 28,9$.

Indessen ist die Dichte des Wasserstoffs immerhin nicht mit derselben Zuverlässigkeit bestimmt, wie z. B. diejenige des dichteren Sauerstoffs. Man erhält daher den Quotienten $\frac{\mathfrak{M}}{d}$ noch genauer aus der Dichte 1,10563 und dem Molekulargewicht des Sauerstoffs. Der annähernde Quotient $\frac{\mathfrak{M}}{d} = 28,9$ ergiebt das Molekulargewicht des Sauerstoffs $\mathfrak{M}_o = 28,9 \,.\, 1,10563 = 31,97$. Da nun nach genauen chemischen Untersuchungen der Verbindungsverhältnisse des Sauerstoffs, z. B. mit Wasserstoff zu Wasser, und nach den unten verzeichneten Dichten und Molekulargewichten sauerstoffhaltiger Verbindungen die grösste in einem Molekül enthaltene Sauerstoffmenge, d. h. das Atomgewicht desselben 16 Gewichtstheile beträgt und 31,97 äusserst nahe dem Doppelten gleichkommt, so ist für das Molekulargewicht des Sauerstoffs statt der gefundenen Zahl 31,97 richtiger die äusserst nahe kommende 32 zu setzen. Folglich ist

$$\frac{\mathfrak{M}}{d} = \frac{32}{1,10563} = 28,943 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (18)$$

Demnach findet man ganz allgemein für irgend einen Körper von dem specifischen Gewicht in Gasform oder der Dampfdichte d das Molekulargewicht

$$\mathfrak{M} = 28{,}943\,d \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (19)$$

Die solcher Weise abgeleiteten Molekulargewichte beziehen sich auf das Molekulargewicht des Sauerstoffs $O_2 = 32$ oder dessen Atomgewicht $O = 16$; mithin streng genommen auf das Atomgewicht des Wasserstoffs $H = 1{,}0025$ (s. S. 12). Will man die Molekulargewichte auf Wasserstoff $H_2 = 2$ statt 2,005, also auf Sauerstoff $O_2 = 31{,}92$ beziehen, so wird der constante Quotient $\frac{\mathfrak{M}}{d} = \frac{31{,}92}{1{,}10563} = 28{,}87$. Da aber die gewöhnlich gebrauchten Atomgewichte sich streng genommen auf Sauerstoff $O = 16$ beziehen, so soll hier auch folgerichtiger Weise die aus der Gleichung (18) hervorgehende Constante 28,94 für Ableitung der Molekulargewichte benutzt werden.

Für die folgende Zusammenstellung sind nach der Gleichung (19) aus den in der zweiten Columne stehenden beobachteten Gas- oder Dampfdichten die in der dritten Columne verzeichneten Molekulargewichte berechnet worden. Sie gelten also unter der Voraussetzung, dass das Molekulargewicht des Chlorwasserstoffs = 36,46 und sonach dasjenige des Wasserstoffs = 2, oder genauer = 2,005 (s. S. 12), und dasjenige des Sauerstoffs = 32 sei, dass also das Wasserstoffmolekül aus 2 Atomen bestehe. In der vierten Columne sind diese Molekulargewichte gemäss den durch chemische Untersuchungen sehr genau ermittelten Mengenverhältnissen, nach welchen die Elemente sich zu Verbindungen vereinigen, corrigirt und ferner die atomistischen Molekularformeln aufgestellt, indem gemäss dem Begriff von Atom die geringste in einem Molekül der untersuchten gasförmigen Verbindungen vorkommende Menge eines Elements als das Atom desselben bezeichnet und den in den Molekularformeln stehenden Zeichen die, wenn nicht schon aus der Columne 5, so doch aus der Tabelle auf S. 96 u. f. ersichtliche Bedeutung beigelegt wurde.

Gasdichten, Molekulargewichte; Atomgewichte von Elementen.

Untersuchte Verbindung	Dichte bezogen auf Luft=1 d	Wasserstoff=2 $28{,}943\ d$	Molekül	Atom
Chlorwasserstoff	1,264	36,59	HCl = 36,5	
Methylchlorid	1,736	50,25	CH_3Cl = 50,5	
Wasserstoff	0,0692	2,003	H_2 = 2	H = 1
Chlor	2,44	70,62	Cl_2 = 71	Cl = 35,5
Bromwasserstoff	2,71	79,44	HBr = 81	
Methylbromid	3,253	94,15	CH_3Br = 95	
Brom	5,54	160,3	Br_2 = 160	Br = 80
Jodwasserstoff	4,443	128,6	HJ = 128	
Methyljodid	4,883	141,3	CH_3J = 142	
Jod	8,716	252,3	J_2 = 254	J = 127
Wasser	0,623	18,03	H_2O = 18	
Sauerstoff	1,1056	32,00	O_2 = 32	O = 16
Schwefelwasserstoff . . .	1,177	34,06	H_2S = 34	
Schwefligsäureanhydrid .	2,216	64,07	SO_2 = 64	
Schwefelsäureanhydrid .	2,763	79,97	SO_3 = 80	
Schwefel	2,23	64,54	S_2 = 64	S = 32
Selenigsäureanhydrid . .	4,03	116,6	SeO_2 = 111	
Selen	5,68	164,7	Se_2 = 158	Se = 79
Tellur	9,08	262,8	Te_2 = 256	Te = 128
Kohlenoxyd	0,967	27,99	CO = 28	
Kohlensäureanhydrid . .	1,529	44,24	CO_2 = 44	
Sumpfgas	0,559	16,17	CH_4 = 16	
Kohlenoxychlorid	3,399	98,37	$COCl_2$ = 99	
Kohlenstoffchlorid . . .	5,415	156,7	CCl_4 = 154	
Kohlenstoffsulfid	2,645	76,54	CS_2 = 76	
Kohlenstoff	—	—		C = 12
Siliciumchlorid	5,939	171,9	$SiCl_4$ = 170	
Disiliciumhexachlorid . .	9,7	281	Si_2Cl_6 = 268,7	

Untersuchte Verbindung	Dichte bezogen auf Luft=1 d	Dichte bezogen auf Wasserstoff=2 28,943 d	Molekül	Atom
Siliciumfluorid	3,600	104,2	$SiFl_4$ = 104	
Siliciumjodid	19,1	552,8	SiJ_4 = 536	
Siliciumäthyl	5,13	148,5	$Si(C_2H_5)_4$ = 144	
Disiliciumhexäthyl . . .	8,5	246	$Si_2(C_2H_5)_6$ = 230	
Teträthylsilicat	7,325	212,1	$Si(OC_2H_5)_4$ = 208	
Silicium	—	—		Si = 28
Thalliumchlorid	8,14	235,6	TlCl = 239,5	
Thallium	—	—		Tl = 204
Zinkchlorid	4,57	132,3	$ZnCl_2$ = 136	
Zinkmethyl	3,29	95,23	$Zn(CH_3)_2$ = 95	
Zinkäthyl	4,259	123,2	$Zn(C_2H_5)_2$ = 123	
Zink	—	—		Zn = 65
Kupferchlorür	6,99	202,3	Cu_2Cl_2 = 198	
Quecksilberchlorid . . .	9,8	283,6	$HgCl_2$ = 271	
Quecksilberbromid . . .	12,16	351,9	$HgBr_2$ = 360	
Quecksilberjodid	15,9	460,2	HgJ_2 = 454	
Quecksilberdimethyl . .	8,29	240,0	$Hg(CH_3)_2$ = 230	
Quecksilberdiäthyl . . .	9,97	288,5	$Hg(C_2H_5)_2$ = 258	
Quecksilberchlorür . . .	8,21	237,5	HgCl[1]) = 235,5	
Quecksilberbromür . . .	10,14	293,4	HgBr = 280	
Quecksilber	6,976	201,8	Hg = 200	Hg = 200
Cadmiumbromid	9,25	267,7	$CdBr_2$ = 272	
Cadmium	3,94	114	Cd = 112	Cd = 112
Ammoniak	0,589	17,04	NH_3 = 17	
Methylamin	1,08	31,25	$NH_2(CH_3)$ = 31	

[1]) Nach einem Versuche von Odling (Ann. d. Chem. u. Pharm. **131**, 126; Jahresber. für Chemie f. 1864, 280) und nach einem noch überzeugenderen von E. Erlenmeyer (ebendas.) befindet sich in dem von Quecksilberchlorür gelieferten Dampf Quecksilber und Quecksilberchlorid. Wäre die obige Molekularformel HgCl richtig, so fände wenigstens eine theilweise Umsetzung statt nach der Gleichung $2HgCl = Hg + HgCl_2$; nimmt man die Molekularformel Hg_2Cl_2 an, so würde beim Uebergang in Dampfform sich eine vollständige Spaltung vollziehen nach der Gleichung $Hg_2Cl_2 = Hg + HgCl_2$.

Untersuchte Verbindung	Dichte bezogen auf Luft=1 d	Wasserstoff=2 $28{,}943\ d$	Molekül		Atom
Aethylamin	1,58	45,7	$NH_2(C_2H_5)$	= 45	
Stickoxydul	1,527	44,14	N_2O	= 44	
Stickoxyd	1,038	30,03	NO	= 30	
Cyanwasserstoff	0,935	27,06	CNH	= 27	
Stickstoff	0,9713	28,10	N_2	= 28	N = 14
Phosphorwasserstoff . .	1,18	34,15	PH_3	= 34	
Methylphosphin	1,68	48,7	$PH_2(CH_3)$	= 48	
Phosphorchlorür	4,761	137,8	PCl_3	= 137,5	
Phosphoroxychlorid . . .	5,3	153,4	$POCl_3$	= 153,5	
Phosphorpentasulfid . .	7,65	221,4	P_2S_5	= 222	
Phosphor	4,42	127,9	P_4	= 124	P = 31
Arsenwasserstoff	2,695	78,00	AsH_3	= 78	
Arsenchlorür	6,301	182,4	$AsCl_3$	= 181,5	
Arsenjodür	16,1	465,9	AsJ_3	= 456	
Triäthylarsin	5,61	162,4	$As(C_2H_5)_3$	= 162	
Arsenige Säure	13,73	398	As_4O_6	= 396	
Arsenigsäuremethyläther	6,006	173,8	$As(OCH_3)_3$	= 168	
Kakodyl, Arsendimethyl	7,1	205,5	$As_2(CH_3)_4$	= 210	
Arsen	10,6	306,8	As_4	= 300	As = 75
Antimonchlorür	7,8	225,7	$SbCl_3$	= 226,5	
Triäthylstibin	7,23	209,2	$Sb(C_2H_5)_3$	= 207	
Antimonige Säure . . .	19,74	571,4	Sb_4O_6	= 568	
Antimon	—	—			Sb = 120
Wismuthchlorür	11,38	329,4	$BiCl_3$	= 316,5	
Wismuth	—	—			Bi = 210
Borchlorid	3,942	114,1	$BoCl_3$	= 117,5	
Borbromid	8,78	254,1	$BoBr_3$	= 251	
Borfluorid	2,37	68,58	$BoFl_3$	= 68	
Bortrimethyl	1,93	55,9	$Bo(CH_3)_3$	= 56	
Bortriäthyl	3,40	98,4	$Bo(C_2H_5)_3$	= 98	
Trimethylborat	3,59	103,9	$Bo(OCH_3)_3$	= 104	
Triäthylborat	5,14	148,8	$Bo(OC_2H_5)_3$	= 146	
Bor	—	—			Bo = 14

Untersuchte Verbindung	Dichte bezogen auf Luft=1 d	Dichte bezogen auf Wasserstoff=2 28,943 d	Molekül	Atom
Indiumchlorid	7,87	228,1	$InCl_3$ = 219,9	
Indium	—	—		In = 113,4
Vanadyltrichlorid	6,14	177,7	$VOCl_3$ = 173,8	
Vanadiumtetrachlorid	6,69	193,6	VCl_4 = 193,3	
Vanadium	—	—		V = 51,3
Zinnchlorid	9,20	266	$SnCl_4$ = 260	
Stannteträthyl	8,02	232	$Sn(C_2H_5)_4$ = 234	
Stanndiäthyldimethyl	6,84	198	$Sn(C_2H_5)_2(CH_3)_2$ = 206	
Stanntriäthylchlorid	8,43	244	$Sn(C_2H_5)_3Cl$ = 240,5	
Stanntriäthylbromid	9,924	287	$Sn(C_2H_5)_3Br$ = 285	
Stanntrimethyljodid	10,32	298,6	$Sn(CH_3)_3J$ = 290	
Stanndiäthyldichlorid	8,71	252,8	$Sn(C_2H_5)_2Cl_2$ = 247	
Stanndiäthyldibromid	11,64	336,9	$Sn(C_2H_5)_2Br_2$ = 336	
Zinnchlorür [1]	13,0	376,3	Sn_2Cl_4 = 378	
Zinnchlorür [2]	6,45	186,7	$SnCl_2$ = 189	
Zinn	—	—		Sn = 118
Zirkoniumchlorid	8,15	235,9	$ZrCl_4$ = 231	
Zirkonium	—	—		Zr = 90
Titanchlorid	6,836	197,8	$TiCl_4$ = 192	
Titan	—	—		Ti = 50
Bleichlorid	9,5	275,0	$PbCl_2$ = 277,9	
Bleimethyl	9,6	277,9	$Pb(CH_3)_4$ = 267	
Blei	—	—		Pb = 207
Osmiumsäureanhydrid	8,89	257,2	OsO_6 = 295	
Osmium	—	—		Os = 199
Molybdänpentachlorid	9,46	273,8	$MoCl_5$ = 273,5	
Molybdän	—	—		Mo = 96
Wolframpentachlorid	12,7	367,6	$WoCl_5$ = 361,5	
Wolframhexachlorid	13,2	382,1	$WoCl_6$ = 397	
Wolframoxychlorid	11,84	342,7	$WoOCl_4$ = 342,0	
Wolfram	—	—		Wo = 184

[1] Bei 619° und 697°. — [2] Bei 880° und 970°.

Untersuchte Verbindung	Dichte bezogen auf Luft=1 d	Wasserstoff=2 28,943 d	Molekül		Atom
Niobchlorid	9,6	277,9	$NbCl_5$	= 271,5	
Niobacichlorid	7,88	228,1	$NbOCl_3$	= 216,5	
Niob	—	—			Nb = 94
Tantalchlorid	12,9	373,4	$TaCl_5$	= 359,5	
Tantal	—	—			Ta = 182
Chromoxychlorid	5,5	159,2	$Cr_2O_2Cl_2$	= 156,5	
Aluminiumchlorid . . .	9,34	270,3	Al_2Cl_6	= 268	
Aluminiumbromid . . .	18,62	538,9	Al_2Br_6	= 535	
Aluminiumjodid	27,0	781,4	Al_2J_6	= 817	
Eisenchlorid	11,39	329,6	Fe_2Cl_6	= 325	

Bei der Feststellung der in vorstehender Tabelle verzeichneten Atomgewichte der Elemente ist ausser dem Gasmolekül der Verbindungen, dessen relatives Gewicht sich durch Multiplication der beobachteten Dampfdichte der Verbindungen mit 28,943 ergiebt, auch das Zusammensetzungsverhältniss, in welchem die elementaren Bestandtheile in den Verbindungen enthalten sind, und welches durch chemische Analyse oder Synthese ermittelt wird, in Betracht gezogen worden. Die Atomgewichte auch der übrigen Elemente, von welchen gasförmige Verbindungen noch nicht bekannt und auf ihre Dichte untersucht sind, wurden bereits S. 9 bis 12 aufgeführt.

Die vorverzeichneten Molekulargewichte ergaben sich aus der zwar einfachsten aber immerhin willkürlichen Voraussetzung, dass ein Atom Wasserstoff mit 35,46 Gewichtstheilen Chlor zu einem Molekül Chlorwasserstoff verbunden, das Molekulargewicht des Wasserstoffs demnach = 2 sei, somit aus zwei Atomen bestehe und nicht etwa aus 4, 6, 8... oder überhaupt einem Vielfachen von zwei Atomen. Letztere Möglichkeit ist zunächst nicht ausgeschlossen, da ja das Molekül Chlorwasserstoff statt des angenommenen einen Atoms Wasserstoff auch zwei oder mehrere enthalten könnte und demnach das zu Grunde gelegte Molekulargewicht des Chlorwasserstoffs entsprechend zu vervielfachen wäre. Diese Vervielfachung wäre dann auch mit den Molekulargewichten aller betrachteten gasförmigen Körper vorzunehmen.

Gemäss der Annahme, das Molekül Chlorwasserstoff enthalte nur ein Wasserstoffatom, ergiebt sich aus den in der obigen Zusammenstellung

auf S. 53 aufgeführten Dampfdichten des Quecksilbers und seiner Verbindungen, dass die geringste Menge desselben, welche in einem Molekül der letzteren enthalten ist, zugleich das Molekül bildet, dass Atomgewicht und Molekulargewicht beim Quecksilber zusammenfallen, dass das Quecksilbermolekül aus einem Atom besteht, einatomig ist. Ein solches ausnahmsweises Verhältniss würde aber auch anderweitige ganz besondere Eigenschaften bedingen. Es lässt sich somit durch deren Untersuchung auf seine Richtigkeit prüfen.

Eine solche Eigenschaft, welche nothwendig durch die Einatomigkeit des Moleküls beeinflusst werden müsste, ist die Wärmecapacität des betreffenden Körpers in Gasform. Nach den S. 40 ff. gegebenen Entwickelungen ist die lebendige Kraft der Molekularbewegung der absoluten, von — 275^0 an gezählten, Temperatur proportional. Bei Temperaturerhöhungen ist im Allgemeinen Wärme aufzuwenden für Erhöhung der lebendigen Kraft sowohl der Moleküle, als auch der Atome.

Besteht aber ein Gasmolekül nur aus einem einzigen Atom, so kann von einer Bewegung der Atome innerhalb des Moleküls nicht die Rede sein, das Atom fungirt in seiner Bewegung nur als Molekül. Es fällt also die Wärme für Bewegung der Atome innerhalb des Moleküls, die Atomenbewegungswärme, weg und es bleibt nur noch die Molekularbewegungswärme. Findet die Temperaturerhöhung bei constantem Volum statt, so wird keine äussere Arbeit geleistet. Es besteht die specifische Wärme γ einatomiger Moleküle bei constantem Volum nur aus der Molekularbewegungswärme. Die specifische Wärme γ' bei constantem Druck enthält ausserdem noch die Ausdehnungswärme. Letztere ist für gleiche Volume aller vollkommenen Gase gleich gross wegen der gleichen Ausdehnung derselben, welche eine gleiche äussere Arbeit bedingt. Bezieht man die specifischen Wärmen auf das von der Gewichtseinheit Luft bei 0^0 unter 760 mm Druck erfüllte Volum, so beträgt die für alle Gase gleiche Ausdehnungswärme $\alpha = \gamma' - \gamma$ (nach S. 26) $=$ 0,068562 Calorien für einen Druck von 760 mm Quecksilberhöhe und eine Temperaturerhöhung von 1^0.

Das Verhältniss der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle zur gesammten in einem Gase enthaltenen lebendigen Kraft ist[1]) — unter Anwendung höherer Mathematik, weshalb auf die betreffende Entwickelung hier nur verwiesen wird — ausgedrückt durch die Gleichung

$$\frac{K}{H} = \frac{{}^3/_2(\gamma' - \gamma)}{\gamma} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (20)$$

worin K die lebendige Kraft der fortschreitenden Moleküle und H die gesammte in dem Gase vorhandene lebendige Kraft bezeichnet, worin ferner γ' die specifische Wärme gleicher Volume vollkommener Gase bei

[1]) R. Clausius, Pogg. Ann. 1857, 100, 377.

constantem Druck, γ die specifische Wärme bei constantem Volum — welch letztere zu Molekular- und Atombewegungen verwandt wird — mithin $\gamma' - \gamma$ die Ausdehnungswärme vorstellt. Aus diesem Ausdruck lässt sich das Verhältniss der Ausdehnungswärme zur Molekularbewegung ableiten[1]). Ist nämlich W das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit, so ist KW die gesammte in der fortschreitenden Bewegung der Moleküle sich darstellende Wärme und HW der Gesammtwärmeinhalt eines vollkommenen Gases und

$$\frac{KW}{HW} = \frac{{}^3/_2(\gamma' - \gamma)}{\gamma}.$$

Da dieses Verhältniss unabhängig von der Temperatur ist, so besteht — wenn K_1 und H_1 die der Temperatur 1^0, K_0 und H_0 die der Temperatur 0^0 entsprechenden Werthe von K und H darstellen — die Gleichung

$$\frac{K_1 W}{H_1 W} = \frac{K_0 W}{H_0 W} = \frac{{}^3/_2(\gamma' - \gamma)}{\gamma},$$

woraus

$$\frac{K_1 W - K_0 W}{H_1 W - H_0 W} = \frac{{}^3/_2(\gamma' - \gamma)}{\gamma}.$$

Es ist aber $H_1 W - H_0 W$ die specifische Wärme bei constantem Volum $= \gamma$; $K_1 W - K_0 W$ der zur fortschreitenden Bewegung der Moleküle verwandte Theil dieser Wärme $= \mu$. Man hat daher

$$\frac{\mu}{\gamma} = \frac{{}^3/_2(\gamma' - \gamma)}{\gamma} \text{ und } \frac{\gamma' - \gamma}{\mu} = \frac{2}{3} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

Mithin steht die Ausdehnungswärme zur Molekularbewegungswärme in dem constanten Verhältniss von 2 : 3. Wächst durch stärkeren Druck die Ausdehnungswärme, so muss in demselben Verhältnisse auch die Molekularbewegungswärme wachsen, denn die Anzahl der stärker zu bewegenden Moleküle gleicher Volume ist ebenfalls proportional dem Druck.

Es ist daher die Molekularbewegungswärme

$$\mu = {}^3/_2(\gamma' - \gamma) = {}^3/_2 . 0{,}068562 = 0{,}102843 \quad . \quad . \quad (22)$$

Dies wäre zugleich die specifische Wärme bei constantem Volum eines einatomigen Gases. Mithin wäre die specifische Wärme eines solchen bei constantem Druck $= \mu + (\gamma' - \gamma) = 0{,}102843 + 0{,}068562 = 0{,}171405$.

Die kleinst denkbare specifische Wärme bei constantem Druck von 0,1714 muss denjenigen Gasen zukommen, deren Molekül als ein materieller Punkt betrachtet werden dürfte. Dies könnte aber nur bei einatomigen Molekülen geschehen. Die specifische Wärme 0,1714 ist aber wirklich beobachtet worden am Quecksilberdampf. Folglich besteht

[1]) Alex. Naumann, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1867, **142**, 267.

das Molekül des Quecksilbers im Gaszustande nachgewiesener Maassen aus nur einem Atom. Demnach wird das Molekül des Quecksilbers gleich seinem Atom durch 200 Gewichtstheile bezeichnet, wenn das Atomgewicht des Wasserstoffs = 1 gesetzt wird. Dem Molekulargewicht 200 des Quecksilbers entspricht aber das Molekulargewicht 2 des Wasserstoffs (nach der Tabelle auf S. 52 u. 53), da sich gemäss dem Avogadro'schen Gesetz (siehe S. 42) die Molekulargewichte verhalten wie die Gasdichten.

Daher ist das Wasserstoffmolekül wirklich zweiatomig und besitzen überhaupt die Moleküle und Atome der in obiger Zusammenstellung (S. 52) aufgeführten Verbindungen und Elemente das ihnen daselbst zugeschriebene relative Gewicht.

Demgemäss erhält man nicht nur das der einfachsten Annahme entsprechende, sondern zugleich das auf das Atomgewicht des Wasserstoffs H = 1, oder genauer H = 1,0025 bezogene wirkliche Molekulargewicht $\mathfrak{M}$ eines Körpers aus der auf Luft = 1 bezogenen Gasdichte d nach der Formel (19) auf S. 51: $\mathfrak{M} = 28{,}943\,d$.

VII. Geschwindigkeit der Gasmoleküle; mittlerer Weg; Zusammenstösse.

Nach Gleichung (12) auf S. 40 ist

$$\frac{MV_1^2}{MV_2^2} = \frac{T_1}{T_2}, \text{ woraus } \frac{V_1}{V_2} = \frac{\sqrt{T_1}}{\sqrt{T_2}}, \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

d. h. die Molekulargeschwindigkeiten desselben Gases verhalten sich wie die Quadratwurzeln aus den absoluten Temperaturen.

Für verschiedene Gase ist nach Gleichung (13) auf S. 41 bei gleicher Temperatur $T_1 = T_2$ auch

$$M_1 V_1^2 = M_2 V_2^2, \text{ woraus } \frac{V_1}{V_2} = \frac{\sqrt{M_2}}{\sqrt{M_1}}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

d. h. bei gleicher Temperatur verhalten sich die Geschwindigkeiten der Moleküle verschiedener Gase umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus ihren Massen.

Ist auch die Temperatur verschiedener Gase verschieden, so ergiebt dieselbe Gleichung (13) auf S. 41

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\sqrt{M_2 T_1}}{\sqrt{M_1 T_2}}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

welches Ergebniss auch durch eine Combination der Gleichungen (23) und (24) erhalten werden kann.

Die absoluten Werthe der Molekulargeschwindigkeiten lassen sich bestimmen[1]) aus Gleichung (8) auf S. 38

$$p = {}^1/_3 NMV^2.$$

NM bedeutet die Masse in der Volumeinheit. 1 cbm Luft wiegt nun 1,2932 kg bei einem Druck von 760 mm Quecksilberhöhe, d. h. von 10334,5 kg auf das Quadratmeter, und bei 0°. Bei gleichem Druck und jeder anderen Temperatur t ist nach dem Gay-Lussac'schen Gesetz die Masse der Volumeinheit Luft $NM = \frac{1,293 \,.\, 275}{(275 + t)}$ kg. Für jedes andere Gas von der auf Luft als Einheit bezogenen Dichte d ist bei einem Druck von 760 mm und bei einer Temperatur von t^0 die Masse der Volumeinheit

$$NM = \frac{1,2932 \,.\, 275 \,.\, d}{(275 + t)} \text{kg} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (26)$$

Dabei ist der Druck auf die Flächeneinheit, von 10334,5 kg auf das Quadratmeter, in Gravitationsmaass gegeben. Um ihn in gleichem Grundmaass (siehe S. 17 und 18) wie die Geschwindigkeit auszudrücken, ist derselbe mit der Beschleunigung der Schwere $g = 9,80896$ zu multipliciren, wonach

$$p = 9,80896 \,.\, 10334,5 \text{ Dynen oder Krafteinheiten} \quad . \; . \; . \quad (27)$$

Setzt man diese Werthe von NM aus Gleichung (26) und von p aus Gleichung (27) in die Gleichung $p = {}^1/_3 NMV^2$ ein, so hat man

$$9,80896 \,.\, 10334,5 = \frac{1,2932 \,.\, 275 \,.\, d}{3\,(275 + t)} \cdot V^2,$$

$$V^2 = \frac{3 \,.\, 9,80896 \,.\, 10334,5\,(275 + t)}{1,2932 \,.\, 275 \,.\, d},$$

$$V^2 = 235163 \cdot \frac{(275 + t)}{275 \,.\, d},$$

$$V_t = 485 \text{ m} \sqrt{\frac{(275 + t)}{275 \,.\, d}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (28)$$

und für $t = 0^0$

$$V_0 = 485 \text{ m} \sqrt{\frac{1}{d}}.$$

Will man in Gleichung (28) statt des specifischen Gewichts d das dem Chemiker geläufigere Molekulargewicht $\mathfrak{M}$ einführen, so ist, da für jedes Gas nach den für die specifischen Gewichte und die Molekular-

[1]) Vgl. R. Clausius, Pogg. Ann. **100**, 376; J. C. Maxwell, Theorie der Wärme, übersetzt von F. Neesen, 1878, 357.

gewichte üblichen Einheiten das Molekulargewicht $\mathfrak{M}$ das 28,943 fache des specifischen Gewichts beträgt (siehe S. 51), für d zu setzen $\frac{\mathfrak{M}}{28,943}$, wonach

$$V_t = 485\,\mathrm{m}\sqrt{\frac{(275 + t)\,28,943}{275\,.\,\mathfrak{M}}}.$$

Lässt man den Factor $\sqrt{28,943}$ in die Constante übergehen, so ist

$$V_t = 2609\,\mathrm{m}\sqrt{\frac{(275 + t)}{275\,.\,\mathfrak{M}}} \quad \text{. (29)}$$

und für $t = 0^0$

$$V_o = 2609\,\mathrm{m}\sqrt{\frac{1}{\mathfrak{M}}}.$$

Für 0^0 erhält man z. B. folgende Molekulargeschwindigkeiten in einer Secunde:

für Wasserstoff	= 1844	Meter.
„ Sauerstoff	= 461	„
„ Stickstoff	= 492	„
„ Kohlenoxyd	= 493	„
„ Kohlensäure	= 391	„

Diese Zahlen bedeuten die Geschwindigkeiten des mittleren Quadrats, welche für alle Moleküle zusammen die gleiche lebendige Kraft geben wie die wirklich statthabenden verschiedenen Geschwindigkeiten der einzelnen Moleküle des nämlichen Gases.

Wenn mit solchen Geschwindigkeiten die Gasmoleküle alle in derselben Richtung fliegen würden, so müssten z. B. die Luftmoleküle einen Wind bilden, der an Geschwindigkeit etwa mit derjenigen einer abgeschossenen Kanonenkugel gleich käme. Nun fliegen aber die Moleküle mit den obigen, den Quadratwurzeln aus den absoluten Temperaturen proportionalen, Geschwindigkeiten nach den verschiedensten Richtungen umher und stossen bei ihrer ungeheuern Zahl sehr häufig an einander. Nach jedem Stoss entfernen sie sich wieder in neuen Richtungen. In Folge dieser häufigen Begegnungen und gegenseitigen Ablenkungen von ihren Bewegungsrichtungen verlaufen trotz der grossen Geschwindigkeit der Moleküle ihre Bahnen nur auf kurze Strecken hin in derselben geraden Linie.

Auf dem häufigen Zusammenstossen der Moleküle beruht auch die bei der Geschwindigkeit der Bewegung so überraschende Langsamkeit, mit welcher sich zwei in Berührung gebrachte Gase mischen, indem die von den einzelnen Molekülen in derselben Richtung zurückgelegten Wege nur ausserordentlich kurz sind. Es widerlegt sich auf gleiche Weise der

Einwand [1]), dass sich Gerüche noch viel schneller verbreiten, Dampfwolken in der Luft sich viel schneller vertheilen müssten, als dies wirklich der Fall ist. Man hat [2]) zu bedenken, dass sich die riechenden Theilchen oder Dampftheilchen ihren Weg durch eine Menge von nach allen Richtungen sich bewegenden Lufttheilchen zu bahnen haben, mit denen sie fortwährend zusammenstossen, so dass der durchschnittliche Weg, den ein solches Theilchen durchfliegen kann, ohne auf ein Lufttheilchen zu stossen, ausserordentlich klein ist, mithin die Verbreitung von Gerüchen und die Vertheilung von Dampfwolken in der Luft ungemein verzögert wird.

Auch diesen mittleren Weg zwischen zwei Zusammenstössen hat man bestimmt [3]) und dann auch die Anzahl der Zusammenstösse, welche jedes Molekül in einer Secunde erfährt. Je grösser nämlich die Geschwindigkeit der Moleküle ist und je weiter sie wandern, bevor ihre Bahnen durch Collisionen mit anderen Molekülen geändert werden, desto schneller wird die Diffusion (vgl. Kapitel VIII, S. 64) sein. Da man bereits die Geschwindigkeit der Moleküle kennt, so liessen sich aus Versuchen [4]) über die freie Diffusion verschiedener Gase in einander die nachverzeichneten ungefähren Werthe berechnen [5]).

	Wasserstoff	Sauerstoff	Kohlenoxyd	Kohlensäure
Mittlerer Weg in 1/10000000 mm	965	560	482	379
Anzahl der Stösse Millionen in einer Secunde	17750	7646	9489	9720

Bei dieser Gelegenheit sei noch die Bemerkung [6]) eingefügt, dass es nahe liegt, neben der geradlinig fortschreitenden Bewegung der Gasmoleküle auch eine rotirende Bewegung derselben anzunehmen, da bei jedem Stosse zweier Körper gegen einander, wenn er nicht zufällig central und gerade ist, ausser der fortschreitenden Bewegung auch eine rotirende entsteht.

[1]) Buys-Ballot, Pogg. Ann. **103**, 250.

[2]) Nach Clausius, Pogg. Ann. **105**, 239 ff.; vgl. auch Tyndall, die Wärme u. s. w. S. 81.

[3]) R. Clausius, Pogg. Ann. 1858, **105**, 239 ff.

[4]) J. Loschmidt, Wien. Akad. Ber. 1870, (2. Abth.) **61**, 367 bis 380; **62**, 468 bis 478; Jahresber. für Chemie f. 1870, 58.

[5]) Clerk-Maxwell, Phil. Mag. (4) **46**, 453 bis 469; Jahresber. für Chemie f. 1873, 4.

[6]) Von R. Clausius, Pogg. Ann. **100**, 354.

VIII. Erfahrungsmässige Bestätigungen der Gastheorie.

Für die Richtigkeit der entwickelten mechanischen Gastheorie sprechen noch mancherlei Beobachtungen, welche nicht nur im Einklang mit den dargelegten Anschauungen über das Wesen der Wärme und die Beschaffenheit der Gase stehen, sondern sich auch geradezu als nothwendige Folgen derselben ergeben.

1. Diffusion der Gase.

Die Ausflussgeschwindigkeit und Diffusionsgeschwindigkeit von Gasen steht wirklich im umgekehrten Verhältniss der Quadratwurzeln aus den specifischen Gewichten, oder, was nach S. 61 dasselbe ist, aus den Molekulargewichten, ist also nach Gleichung (24) auf S. 59 direct proportional den Geschwindigkeiten der Moleküle.

Bezüglich der Diffusion der Gase durch poröse Scheidewände gegen Luft sind nachfolgend die diesem Gesetz gemäss berechneten Werthe mit den aus den Versuchsergebnissen abgeleiteten Werthen zusammengestellt[1]):

Gase	Specif. Gew. $= d$	$\sqrt{\frac{1}{d}}$	Entwichenes Gasvolum für 1 Volum eingetretene Luft
Wasserstoff	0,0694	3,7947	3,83
Kohlenwasserstoff	0,555	1,3414	1,344
Oelbildendes Gas	0,972	1,0140	1,0191
Kohlenoxyd	0,972	1,0140	1,0149
Stickstoff	0,972	1,0140	1,0143
Sauerstoff	1,111	0,9487	0,9487
Schwefelwasserstoff	1,1805	0,9204	0,95
Stickstoffoxydul	1,527	0,8091	0,82
Kohlensäure	1,527	0,8091	0,812
Schweflige Säure	2,222	0,6708	0,68

[1]) Graham, Phil. Mag. (3) **2**, 175, 269, 351; Pogg. Ann. 1833, **28**, 331, und später Lond. R. Soc. Proc. **12**, 611; Pogg. Ann. 1863, **120**, 424; Jahresber. für Chemie f. 1863, 21.

Auch die Diffusion der Dämpfe durch Thonzellen[1]) findet nahezu im umgekehrten Verhältniss der Quadratwurzeln ihrer Dichten statt, wie Versuche mit Wasser, Alkohol und Aether gelehrt haben.

Der Durchgang der Gase und Dämpfe durch Flüssigkeitslamellen[2]) wird einestheils durch eine Absorption seitens der Flüssigkeitslamelle und Wiederabgabe bewirkt, anderntheils aber durch eine Diffusion der Gase durch die Lamelle als eine poröse Scheidewand von ausserordentlich geringer Dicke. Es muss sich sonach die Diffusionsgeschwindigkeit α proportional ergeben dem Ausdrucke $\frac{C}{\sqrt{d}}$, wo C den Absorptionscoëfficienten für Wasser und d die Dichte des betreffenden Gases oder Dampfes bezeichnet, deren Quadratwurzel umgekehrt proportional der Molekulargeschwindigkeit ist. Die nachstehende Tabelle zeigt die Uebereinstimmung zwischen den nach dieser Formel berechneten Werthen von α mit den beobachteten:

Gas	Absorpt.-Coëff. C	Dichte δ	$\frac{C}{\sqrt{\delta}}$	α beobacht.	α berechn.
Stickstoff	0,015	0,97	0,0153	0,86	0,85
Luft	0,017	1,00	0,017	1,00	1,00
Sauerstoff	0,030	1,106	0,0285	1,95	1,60
Leuchtgas	0,025	0,480	0,036	2,27	2,12
Wasserstoff	0,019	0,070	0,072	3,77	3,89
Kohlensäure	1,002	1,52	0,812	47,1	45,1
Schwefelwasserstoff . . .	3,165	1,17	2,94	165	163,3
Ammoniak	700	0,59	903,0	46000	54450
Schwefelkohlenstoff . . .	0,110	2,645	0,067	3,8	3,9
Chloroform	0,110	4,14	0,054	3,5	3,3
Aether	6,5	2,58	4,00	5,0	235,0
Alkohol	0,021	1,61	0,0166	1,0	0,98
Benzin	0,0038	2,77	0,0022	0,11	0,13
Terpentinöl	0,000125	4,76	0,00006	<1	0,003

Für die freie Diffusion von Gasen, d. h. für die Diffusion von Gasen in einander ohne poröse Scheidewände, haben umfassende Ver-

[1]) J. Puluj, Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 75, 401, 639; Jahresber. für Chemie f. 1877, 65.

[2]) F. Exner, Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 70, 465 und 75, 263; Jahresber. für Chemie f. 1875, 30 und f. 1877, 64.

suchsreihen [1]) mit Luft und Kohlensäure, Wasserstoff und Kohlensäure, Wasserstoff und Sauerstoff, Kohlensäure und Sauerstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd, Kohlensäure und Sumpfgas, Kohlensäure und Stickoxydul, schwefliger Säure und Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff, Kohlenoxyd und Wasserstoff, bei welchen das specifisch leichtere Gas ursprünglich über das schwerere geschichtet war, bestätigt, dass die Diffusionsconstanten bei den verschiedenen Gascombinationen, d. h. die Geschwindigkeit, mit welcher sich zwei Gase mengen, angenähert umgekehrt proportional den Quadratwurzeln aus den Molekulargewichten ist.

Wird ein drittes Gas *C* den beiden verschiedenen Gasen *A* und *B* vor der Diffusion zu gleichen Volumprocenten beigemengt, so wird die Diffusionsgeschwindigkeit der beiden Gase *A* und *B* dadurch grösser, wenn *C* specifisch leichter ist als *A* und *B*, also durch seine grössere Molekulargeschwindigkeit beschleunigend wirkt; dagegen kleiner, wenn *C* specifisch schwerer ist als *A* und *B*, also durch seine geringere Molekulargeschwindigkeit verzögernd wirkt. Zudem wachsen beiderlei Einflüsse mit der zugesetzten Menge des dritten Gases [2]).

Die rasche Verbreitung specifisch leichterer Gasschichten in darunter liegende specifisch schwerere zeigte [3]) auch die Abnahme der Kohlensäure vom Spiegel der Marienquelle in Marienbad nach der über derselben befindlichen in einem leicht gezimmerten Bretterhause eingeschlossenen atmosphärischen Luft. Letztere dringt vermöge der nach allen Richtungen sich geltend machenden Geschwindigkeit der Moleküle beständig in die von der Quelle ununterbrochen ausgehauchte Kohlensäure von oben herab, so dass nur 5 cm über dem Quellenspiegel sich den Quellgasen schon mehr als 2 Volumprocente atmosphärischer Luft von oben herab beigemischt haben, entgegengesetzt dem specifischen Gewicht der Gase.

Die grössere Molekulargeschwindigkeit der specifisch leichteren Gase lässt sich durch folgenden einfachen Gasdiffusionsversuch [4]) veranschaulichen. Man befestigt luftdicht auf den oberen Theil einer Glasröhre eine poröse Thonzelle, wie sie zu galvanischen Säulen dient. Selbst in 1 m langen Röhren steigt nach dem Füllen derselben mit Wasserstoff aus dem untergesetzten Wassergefässe die Flüssigkeit beinahe bis zur Thonzelle. Stülpt man über letztere eine Glasglocke und

[1]) Lohschmidt, Wien. Akad. Ber. 1870 (2. Abth.), 61, 367 bis 380; 62, 468 bis 478; Jahresber. für Chemie f. 1870, 58.

[2]) Versuche von A. Wretschko, Wien. Akad. Ber. (2. Abth.), 1870, 62, 575; Jahresber. für Chemie f. 1870, 60. Theoretische Berechnung von J. Stefan, Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 1871, 63, 63 bis 124; Jahresber. für Chemie f. 1871, 53.

[3]) M. v. Pettenkofer, Dingl. pol. J. 208, 71; Jahresber. für Chemie f. 1873, 14.

[4]) F. Wöhler, Deutsche chem. Ges. Ber. 1871, 10; Jahresber. für Chemie f. 1871, 193.

verdrängt aus dieser die Luft mit Wasserstoffgas, so beobachtet man alsbald aus der unteren Mündung der mit Luft gefüllten Glasröhre, welche in eine Wanne taucht, die zweckmässig durch Indigo gefärbtes Wasser enthält, eine lebhafte Gasentwickelung, indem Wasserstoff in die Röhre diffundirt. Diese Gasentwickelung ist jedoch nur von kurzer Dauer, da sich bald ein Gleichgewichtszustand herstellt. Entfernt man in diesem Augenblick die Wasserstoffglocke, so erhebt sich sogleich eine blaue Flüssigkeitssäule in der Röhre, indem nun Diffusion des Wasserstoff- und Luftgemenges in reine Luft eintritt.

Die Eigenthümlichkeiten, durch welche die einzelnen Gase in Bezug auf die Grösse ihrer Molekularbewegung im freien Zustande charakterisirt sind, bleiben den Gasen auch noch im Inneren der Flüssigkeiten, von welchen sie absorbirt sind. Die Geschwindigkeit der Diffusion eines Gases durch eine Flüssigkeit[1]) wird hauptsächlich durch die den diffundirenden Gasmolekülen eigenthümliche Molekularbewegung bestimmt, während von der grösseren oder geringeren Absorptionsfähigkeit desselben in jedem gegebenen Falle die Dichte des Diffusionsstromes abhängig ist. Sauerstoff und Stickstoff diffundiren durch Wasser wie durch Alkohol schneller als die Kohlensäure, die grösste Diffusionsgeschwindigkeit aber kommt dem Wasserstoff zu.

2. Verdampfungsgeschwindigkeit.

Auch die Versuchsergebnisse bezüglich der Verdampfung[2]) von Flüssigkeiten aus offenen in freier Luft aufgestellten, sowie in geschlossenen Röhren stehen in Einklang mit den theoretischen Schlussfolgerungen aus der mechanischen Gastheorie. Taucht man z. B. eine an einem Ende geschlossene Röhre mit dem anderen in Aether, so entwickeln sich fortwährend Blasen, Anfangs rascher, später langsamer, indem ein Theil der Luft durch den verdunstenden Aether verdrängt wird. Enthält die eingetauchte Röhre Wasserstoff statt Luft, so entwickelt sich dieselbe Anzahl von Blasen in einer viermal kürzeren Zeit. Insofern die Anzahl der entwickelten Blasen ein Maass für die Menge des gebildeten Dampfes ist, folgt daraus, dass die Verdampfung des Aethers in Wasserstoffgas viermal rascher vor sich geht als unter gleichen Umständen in Luft. Die Erklärung dieser Erscheinung liegt in der viermal grösseren Molekulargeschwindigkeit des Wasserstoffs gegenüber derjenigen der Luft. Die auf der Aetheroberfläche gebildeten Dämpfe werden durch Wasserstoff rascher entführt und hierin liegt der häufigere Anlass zu stets er-

[1]) J. Stefan, Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) **77**, 371; Jahresber. für Chemie f. 1878, 49.

[2]) J. Stefan, Wien. Akad. Ber. (2 Abth.) **68**, 385; Jahresber. für Chemie f. 1873, 19.

neuerter Dampfbildung, bis letztere nach erreichter Sättigung ganz aufhört.

Für die Richtigkeit dieser Auffassung sprechen auch folgende Verhältnisse der Verdampfungsgeschwindigkeiten nachbenannter Flüssigkeiten in verschiedene Gase bei gewöhnlicher Temperatur[1]):

	In Luft	In Kohlensäure	In Wasserstoff	In Leuchtgas
Für Aether	1	0,80	3,33	1,50
„ Schwefelkohlenstoff	1	0,81	3,35	1,60
„ Chloroform	1	0,64	3,65	1,69
„ Alkohol	1	—	3,58	1,80

3. Fortpflanzung des Schalles durch Gase.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in verschiedenen Gasen ist der Quadratwurzel aus den Molekulargewichten umgekehrt proportional. Es lehrt dies die folgende Zusammenstellung der Schallgeschwindigkeiten in verschiedenen Gasen mit den Molekulargewichten derselben und beweist zugleich die praktische Verwerthbarkeit des erwähnten Gesetzes zur Ableitung des Molekulargewichts aus der Schallgeschwindigkeit[2]):

Gas	Molekularformel	Molekulargewicht	$\sqrt{\text{Molek. Gew.}}$	Schallgeschwindigkeit	$\sqrt{\text{Molek.}} : \sqrt{H_2}$	Schallgeschwindigkeit von...: Wasserstoff
Luft	—	—	—	1092′	—	—
Sauerstoff	O_2	32	5,65	1040	4 : 1	1 : 4
Wasserstoff	H_2	2	1,41	4164	—	—
Kohlensäure	CO_2	44	6,63	858	4,7 : 1	1 : 4,8
Kohlenoxyd	CO	28	5,29	1107	3,7 : 1	1 : 3,7
Stickoxydul	N_2O	44	6,63	859	4,7 : 1	1 : 4,7
Aethylengas	C_2H_4	28	5,29	1030	3,7 : 1	1 : 4,0

[1]) G. Baumgartner, Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) **75**, 313 bis 319, nebst Berichtigung 689; Jahresber. für Chemie f. 1877, 57.

[2]) C. Bender, Deutsche chem. Ges. Ber. 1873, 665; Jahresber. für Chemie f. 1873, 7. — A. Kundt, Pogg. Ann. **135**, 337.

4. Geschwindigkeit der Entzündung und Verbrennung.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung ist im reinen Wasserstoffknallgas um sehr viel grösser gefunden worden [1]) als im Kohlenoxydknallgas, wiewohl die Flammentemperatur des letzteren höher ist als diejenige des ersteren.

Hierbei sei auch erwähnt, dass Stearinkerzen in gleicher Zeit ebenso viel an Gewicht auf dem Gipfel des Montblanc wie in dem Thal von Chamouny verloren [2]), wobei der Procentgehalt der Luft an Sauerstoff und an Kohlensäure an beiden Orten sich als derselbe erwies [3]). Aus diesen wie aus weiteren [4]) bei der Verbrennung von Kerzen, Leuchtgas u. s. w. in künstlich verdünnter Luft gemachten Beobachtungen ergab sich das Resultat, dass der Gang der Verbrennung von Kerzen und anderen ähnlichen Brennstoffen, deren Flammen auf der Verflüchtigung und Erglühung brennbarer Theile in Berührung mit atmosphärischer Luft beruhen, nicht wahrnehmbar durch den Druck des die Verbrennung unterhaltenden Mediums geändert wird. Es erklärt sich dieses Verhalten durch die bei geringerem Druck erhöhte Beweglichkeit der Gase und das vergrösserte Volum der Flamme, welch letzteres auch nur eine Folge der erhöhten Beweglichkeit der Gase sein wird. Nach der Theorie der molekularen Stösse ergiebt sich die erhöhte Beweglichkeit der Gase bei geringerem Druck als eine nothwendige Folge des geringeren Abstandes der Gasmoleküle, indem dieselben nach allen Richtungen unregelmässig durch einander fliegend sich bei grösserem Abstande weniger häufig durch gegenseitiges Aneinanderstossen in ihrer fortschreitenden Bewegung stören. Es können dadurch mit verhältnissmässiger Leichtigkeit die Sauerstofftheilchen in die Flamme eindringen. Neuere Untersuchungen über den Einfluss des Drucks auf Verbrennungserscheinungen [5]) haben innerhalb gewisser Grenzen sogar eine um so vollkommenere Verbrennung ergeben, je dünner das Medium ist.

1) Bunsen, Pogg. Ann. 1867, **131**, 165 bis 167, 171; Jahresber. für Chemie f. 1867, 43.

2) Frankland, Ann. d. Chem. u. Pharm. **111**, 124; Chem. Centralbl. 1859, 736; Jahresber. für Chemie f. 1859, 736.

3) Frankland, Jahresber. für Chemie f. 1860, 107.

4) Frankland, Lond. R. Soc. Proc. **11**, 137, 366; Pogg. Ann. **105**, 296; Jahresber. für Chemie f. 1861, 89.

5) V. Wartha, Journ. prakt. Chem. (2) **14**, 84; Jahresber. für Chemie f. 1876, 13.

5. Reibung der Gase.

Nach der mechanischen Gastheorie muss die Reibung der Gase mit steigender Temperatur zunehmen in Folge der wachsenden lebendigen Kraft der Moleküle. Eine solche früher[1]) schon für Luft mehrfach beobachtete Zunahme des Reibungscoëfficienten η mit der Temperatur t hat sich später[2]) auch für andere untersuchte Gase ergeben, wie nachstehende Tabelle lehrt:

Gas	Reibungscoëfficient
Luft	$\eta = 0{,}0001678\ (1 + 0{,}003665\ t)^{0,76}$
Wasserstoff	$0861\ (1 + 0{,}003665\ t)^{0,70}$
Sauerstoff	$1878\ (1 + 0{,}003665\ t)^{0,80}$
Kohlenoxyd	$1625\ (1 + 0{,}003665\ t)^{0,74}$
Aethylen	$0922\ (1 + 0{,}003665\ t)^{0,96}$
Stickstoff	$1559\ (1 + 0{,}003665\ t)^{0,74}$
Stickoxydul	$1353\ (1 + 0{,}003719\ t)^{0,93}$
Kohlensäure	$1383\ (1 + 0{,}003701\ t)^{0,94}$
Aethylchlorid	$0889\ (1 + 0{,}003900\ t)^{0,98}$

6. Wärmeleitung durch Gase.

Wie die Diffusion der Gase um so rascher vor sich geht, je grösser die Geschwindigkeit der Moleküle ist, so wächst mit letzterer auch die Wärmeleitung, die Uebertragung von Energie von Molekül zu

[1]) Maxwell, nach Jahresber. für Chemie f. 1875, 32. — O. E. Meyer, Pogg. Ann. 1873, **148**, 1, 203; im Ausz. Jahresber. für Chemie f. 1873, 16. — J. Puluj, Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) **69**, 287 u. **70**, 243; im Ausz. Jahresber. für Chemie f. 1874, 33. — A. v. Obermayer, Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) **71**, 281; im Ausz. Jahresber. für Chemie f. 1875, 31. — S. W. Holmann, Phil. Mag. (5) **3**, 81; Jahresber. für Chemie f. 1877, 67.

[2]) A. v. Obermayer, Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) **73**, 433; im Ausz. Jahresber. für Chemie f. 1876, 42. — Von gleichem Sinne sind die Ergebnisse der auf einen Theil der Gase obiger Tabelle sich erstreckenden Versuche von E. Wiedemann, Arch. phys. nat. **56**, 277; Jahresber. für Chemie f. 1876, 45 und von J. Puluj, Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) **73**, 589; Jahresber. f. Chemie f. 1876, 44.

Molekül durch Zusammenstoss, die übrigens auch von der Wärmecapacität mit beeinflusst wird. So bilden Wasserstoff und Kohlensäure, zwei durch die grosse Verschiedenheit ihres specifischen Gewichts und ihrer Wärmecapacität ausgezeichnete Gase, auch hinsichtlich der Wärmeleitung und Erkaltung Gegensätze, während Stickstoff und atmosphärische Luft neben anderen fast identischen physikalischen Eigenschaften auch fast identische Erkaltungsgeschwindigkeiten besitzen. Wasserstoff leitet die Wärme siebenmal besser als die Luft [1]).

Für die Werthe K der Wärmeleitungsfähigkeit der Gase ist aus der dynamischen Gastheorie zuletzt der Ausdruck abgeleitet worden [2]) $K = 1{,}53 \,.\, \eta \,.\, c$, worin η den Reibungscoëfficienten und c die specifische Wärme des Gases bei constantem Volum bedeutet. Die nach dieser Formel berechneten Werthe sind in nachfolgender Tabelle mit den aus Beobachtungen [3]) sich ergebenden zusammengestellt worden [4]):

Gase	Leitungsfähigkeit bei 0°, K_0		Leitungsfähigkeit bei 100°, K_{100}		$\frac{K_{100}}{K_0}$	
	berechnet	beobacht.	berechnet	beobacht.	berechnet	beobacht.
Luft	0,0000 434	0,0000 513	0,0000 553	0,0000 653	1,2747	1,2770
Kohlenoxyd .	430	499	545	—	1,2674	—
Kohlensäure .	315	305	476	466	1,5106	1,5300
Stickoxydul .	313	350	483	506	1,5413	1,4468
Aethylen . . .	381	395	673	636	1,7668	1,6110
Ammoniak . .	—	458	—	709	—	1,5475

Die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Werthen ist gerade bei den mehratomigen Gasen, für welche die nöthigen sonstigen Beobachtungen vorliegen, eine so vortreffliche, wie es bei vorausgesetzter voller Giltigkeit der Theorie nur erwartet werden

[1]) F. Narr, Pogg. Ann. 1871, **142**, 123; Jahresber. für Chemie f. 1871, 67. — J. Stefan, Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) **65**, 45 und **72**, 69; Jahresber. für Chemie f. 1872, 43 u. f. 1875, 55. — A. Kundt und E. Warburg, Pogg. Ann. **156**, 177; Jahresber. für Chemie f. 1875, 54. — Die Versuchsergebnisse entsprechen der Vorhersagung von Maxwell, Phil. Mag. 1868 (4) **35**, 217.

[2]) O. E. Meyer.

[3]) A. Winkelmann, Pogg. Ann. **157**, 497; **159**, 177; (2) **1**, 63; im Ausz. Jahresber. für Chemie f. 1876, 78; f. 1877, 98.

[4]) Von A. Wüllner, Ann. Phys. (2) **4**, 340; Jahresber. für Chemie f. 1878, 76.

kann. Die grösste Abweichung ist bei Luft vorhanden. Dieselbe wird indess beträchtlich kleiner, wenn man den Werth des Reibungscoëfficienten $\eta_o = 0{,}00018$ setzt [1]). Dann wird die berechnete Wärmeleitungsfähigkeit 0,0000469, mit der dann ein anderweitig [2]) gefundener Werth für die Leitungsfähigkeit sehr nahe übereinstimmt.

In der Befähigung der mechanischen Gastheorie, die vorgeführten Erscheinungen zu erklären, deren Statthaben als eine nothwendige Folge der ihr zu Grunde liegenden Anschauungen darzustellen, liegen Beweise für ihre Richtigkeit, deren sich im ferneren Verlaufe dieser Darlegung der Thermochemie noch weitere ergeben werden.

IX. Energieinhalt und specifische Wärme der Gase.

1. Molekularbewegungswärme.

Nach Gleichung (13) auf S. 41 ist

$$\frac{\frac{M_1 V_1^2}{2}}{\frac{M_2 V_2^2}{2}} = \frac{T_1}{T_2} = \frac{275 + t_1}{275 + t_2}.$$

Für $T_1 = 0$, oder $t_1 = -275$ wird daher $\frac{M V^2}{2} = 0$, d. h., da die Masse M nicht $= 0$ werden kann, $V = 0$. Bei dem absoluten Nullpunkt, bei -275^0 ist daher die Molekulargeschwindigkeit $V = 0$, die Moleküle befinden sich in Ruhe. Dies kann aber nur dann der Fall sein, wenn sich die Moleküle zugleich in derjenigen Entfernung befinden, in welcher Anziehung und Abstossung sich das Gleichgewicht halten oder in einer solchen, in welcher beide gleich Null sind, wie dies bei vollkommenen Gasen der Fall wäre, wenn ihre Moleküle in der mittleren Entfernung plötzlich zur Ruhe gebracht würden.

Man denke sich nun in solchem Abstand, in welchem die Molekularanziehung verschwindet, ein einatomiges Gasmolekül wie das Quecksilbermolekül bei dem absoluten Nullpunkt, bei -275^0, also im Ruhezustande. Erwärmt man dann in einem abgeschlossenen Raume, bei constantem Volum, so wird die gesammte zugeführte Wärme nur zur Erzeugung von lebendiger Kraft der Molekularbewegung verwandt, da weder Anziehungen zu überwinden noch Bewegungen innerhalb des Moleküls zu erzeugen sind. Die Molekularbewegungswärme beträgt aber für

[1]) Nach O. E. Meyer, Jahresber. für Chemie f. 1873, 16.

[2]) Von A. Kundt und E. Warburg, Pogg. Ann. **156**, 177.

jeden Grad Temperaturerhöhung nach Gleichung (22) auf S. 58 $\mu = 0,102843$ cal. bezogen auf das von der Gewichtseinheit Luft bei 0^0 und 760 mm erfüllte Volum, welches also, da die specifischen Gewichte der Gase auf dasjenige der Luft als Einheit bezogen sind, für jedes Gas diejenige Gewichtsmenge bezeichnet, welche durch die das specifische Gewicht ausdrückende Zahl gegeben ist. Da nun für jedes Gas nach den für die specifischen Gewichte d und die Molekulargewichte $\mathfrak{M}$ üblichen Einheiten $\mathfrak{M} = 28,943 \,.\, d$, so ist auch die auf die Molekulargewichte bezogene Molekularbewegungswärme für 1^0 Temperaturerhöhung $= 28,943 \,.\, 0,10284 = 2,976$ cal., also nahezu $= 3$ cal. Für eine absolute Temperatur von T^0 ergiebt sich demnach der Inhalt an Molekularbewegungswärme, die Energie der Molekularbewegung für jedes beliebige Gasmolekül zu

$$I_m = 28,943 \,.\, 0,10284 \, T = 3 \, T \text{ cal.} \qquad (30)$$

So wäre z. B. bei 0^0, d. h. bei $T = 275^0$, der Inhalt von 1 Mol. Quecksilber, Hg = 200 Gewichtstheile, an Molekularbewegungswärme $I_m = 2,976 \,.\, 275 = 818,4$ cal. oder annähernd $I_m = 3 \,.\, 275 = 825$ cal.

Es drückt der Werth $3\,T$ cal. für ein einatomiges Molekül zugleich die gesammte bei der absoluten Temperatur T^0 vorhandene Bewegungsenergie aus, da bei einem einatomigen Molekül nur von Molekularbewegung die Rede sein kann.

2. Atomenbewegungswärme.

Eine weitere Energiemenge stellt sich für zwei- oder mehratomige Moleküle dar in den Bewegungen der Atome innerhalb des Moleküls, in den intramolekularen Bewegungen. Ist ein Molekül aus zwei oder mehreren Atomen zusammengesetzt, so muss ausser der geradlinig fortschreitenden Bewegung der Moleküle der Gase auch noch eine Bewegung der Bestandtheile derselben, eine Bewegung der das Molekül zusammensetzenden Atome stattfinden. Denn wenn eine Anzahl in fortschreitender Bewegung begriffener Moleküle in ihren Bestandtheilen keine Bewegung hätte, so würde diese bald durch die Stösse der Moleküle gegen einander und gegen die festen Wände erzeugt werden. Denkt man sich umgekehrt eine Anzahl von Molekülen, deren Bestandtheile in lebhafter Bewegung sind, die aber keine fortschreitende Bewegung haben, so wird diese von selbst entstehen, indem zwei sich berührende Moleküle durch die Bewegung der Bestandtheile von einander gestossen werden, wobei natürlich die Bewegung der Bestandtheile einen entsprechenden Verlust an lebendiger Kraft erleiden muss. Bewegungen der Moleküle und Bewegungen der Atome innerhalb der Moleküle bedingen sich also gegenseitig und erst wenn alle Bewegungen, welche überhaupt entstehen können, ein gewisses von der Beschaffenheit der Moleküle abhängiges Verhältniss

zu einander haben, werden sie sich gegenseitig nicht weiter vermehren oder vermindern [1]).

Hiernach muss die lebendige Kraft der Atomenbewegung innerhalb des Moleküls ebenfalls proportional sein der absoluten Temperatur, wenn auch das Verhältniss derselben zur lebendigen Kraft der Molekularbewegung für verschiedene Gase im Allgemeinen verschieden und vorläufig unbekannt ist. Sonach stellt sich die gesammte Bewegungsenergie eines Gases dar in der nach S. 72 zu berechnenden lebendigen Kraft der Molekularbewegung und in der zu ihr in einem bestimmten Verhältniss stehenden lebendigen Kraft der Atomenbewegung innerhalb des Moleküls, letztere ist für einatomige Gase gleich Null.

Erwärmt man ein Gas bei constantem Druck, so ist auch noch für äussere Arbeit Wärme aufzuwenden, die sich nach S. 26 u. 27 bestimmt. Diese Ausdehnungswärme vermehrt aber nicht den Energieinhalt. Dagegen wird letzterer vergrössert in Form von Energie der Lage, wenn für die Entfernung der Moleküle und der Atome, für die Aenderung der Disgregation [2]), auch innere Arbeit zu leisten ist. Dies wird der Fall sein bei noch merklicher gegenseitiger Anziehung der Moleküle und bei weiterem Auseinanderrücken der sich anziehenden Molekülbestandtheile. Der gesammte Energieinhalt einer bestimmten Gasmenge bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Volum stellt sich also dar sowohl in Energie der Lage als in Energie der Bewegung.

Dem absoluten Werthe nach ist nur derjenige Theil der Bewegungsenergie bekannt, welcher sich in der fortschreitenden Molekularbewegung darstellt. Derselbe ergiebt sich gemäss der Formel (30) auf S. 72 zu $\frac{G}{\mathfrak{M}} \cdot 3\,T$, worin G das Gewicht des Gases, $\mathfrak{M}$ dessen Molekulargewicht und T die absolute Temperatur bedeutet.

Der Gesammtinhalt an Energie, sowohl der Bewegung wie der Lage, würde sich ergeben, wenn man von -275^0 an, vom absoluten Ruhepunkte an, erwärmen könnte. Die hierbei aufgewandte Wärmemenge, vermindert um den für äussere Arbeit verwendeten Betrag, würde der wahre Ausdruck dafür sein.

Wenn nun auch eine derartige Ermittelung des Gesammtenergieinhalts eines Gases nicht ausführbar ist, so ist durch die beobachtete specifische Wärme der Gase, durch die für eine Temperaturerhöhung um 1^0 nöthige Wärmemenge, wenigstens der Unterschied der Energieinhalte eines Gases bei verschiedenen Temperaturen gegeben.

Wird ein vollkommenes Gas, d. h. ein solches, bei welchem die wechselseitige Anziehung der Moleküle gegenüber den Wirkungen der lebendigen Kraft derselben verschwindet, bei constantem Druck erwärmt,

[1]) Vorstehende Beweisführung folgt fast wörtlich R. Clausius, Pogg. Ann. 1857, **100**, 355.

[2]) Siehe hierüber Capitel XIX. 4. b.

so wird ein Theil der zugeführten Wärme zu der bei der Ausdehnung des Gases zu leistenden äusseren Arbeit verbraucht: Ausdehnungswärme; ein anderer Theil dient zur Vermehrung der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle: Molekularbewegungswärme; ein dritter Theil vermehrt die Bewegung der Bestandtheile der Moleküle, die Bewegung der Atome innerhalb des Moleküls: Atomenbewegungswärme. Für Ueberwindung von Molekularanziehung wird bei Temperaturerhöhung vollkommener Gase, für welche ja die wechselseitige Anziehung der Moleküle verschwindend klein ist, keine Wärme erfordert. Es könnte aber noch die Frage aufgeworfen werden, ob nicht die chemische Anziehung der das Molekül zusammensetzenden Atome bei steigender Temperatur allmälig verringert, die Atome des Moleküls auseinandergerückt, also innerhalb der Moleküle eine Arbeit geleistet und hierzu Wärme verbraucht werde. Wenn dies wirklich der Fall wäre, so müsste der Betrag dieser intramolekularen Arbeit z. B. für die drei permanenten, 2 Atome im Molekül enthaltenden Gase Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff für gleiche Temperaturerhöhung verschieden gross sein, weil später zu betrachtende Wärmeerscheinungen bei chemischen Umsetzungen eine verschieden grosse wechselseitige Anziehung zwischen je zwei gleichartigen Atomen dieser drei Körper ergeben. Nun sind aber die specifischen Wärmen gleicher Volume dieser drei Körper genau gleich gross. Hiernach ist man — wenn man sich nicht zu der unwahrscheinlichen Annahme versteigen will, dass man es hier mit zufällig gleichen Summen einer gleichen Anzahl ungleicher Summanden zu thun habe — zu dem Schluss berechtigt, dass, wenn eine solche intramolekulare Arbeit überhaupt statthat, sich dieselbe jedenfalls den jetzigen Hülfsmitteln der Beobachtung entzieht und also für die anzustellenden Betrachtungen vernachlässigt werden darf. Es sind mithin für vollkommene Gase nur die drei vorbezeichneten Antheile der specifischen Wärme, die Ausdehnungswärme, die Molekularbewegungswärme und die Atomenbewegungswärme zu berücksichtigen.

Aus den Entwickelungen auf S. 58 ergab sich die dortige Gleichung (21), wonach $\frac{\gamma' - \gamma}{\mu} = {}^2/_3$, also die Ausdehnungswärme zur Molekularbewegungswärme in dem constanten Verhältniss von 2 : 3 steht.

Für die Atomenbewegungswärme lässt sich aus vorhandenen Beobachtungsresultaten mit grosser Wahrscheinlichkeit eine einfache Beziehung sowohl zur Zahl der das Molekül zusammensetzenden Atome als auch zur Molekularbewegungs- und Ausdehnungswärme ableiten[1]). Zieht man nämlich bei vollkommenen Gasen von der specifischen Wärme bei constantem Druck die Ausdehnungswärme und die Molekularbewe-

[1]) Vgl. Alex. Naumann, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1867, **142**, 268.

gungswärme ab, so bleibt als Rest die Atomenbewegungswärme. Dividirt man für verschiedene dem vollkommenen Gaszustande, nach dem Verhalten verschiedenen Drucken gegenüber, nicht allzu fern stehende Gase diese Atomenbewegungswärmen durch die jeweilige Zahl der das Molekül zusammensetzenden Atome, so erhält man die zur Vermehrung der Bewegung eines Atoms bei vorausgesetzter gleicher Vertheilung nöthige Wärmemenge, die Atombewegungswärme. Aus den Beobachtungswerthen [1]) der specifischen Wärmen gleicher Volume bei constantem Druck leiten sich so für folgende Gase die nebenstehenden Werthe ab:

für Sauerstoff, O_2	0,0339
„ Stickstoff, N_2	0,0320
„ Wasserstoff, H_2	0,0316
„ Stickoxyd, NO	0,0339
„ Kohlenoxyd, CO	0,0321
„ Chlorwasserstoff, HCl	0,0303
„ Schwefelwasserstoff, H_2S	0,0377
„ Ammoniak, NH_3	0,0318
„ Sumpfgas, CH_4	0,0310
„ Aethylen, C_2H_4	0,0363

Aus der Einzelbeschreibung der angestellten Versuche lässt sich die den Beobachtungsergebnissen zukommende Genauigkeit beurtheilen. In Rücksicht auf dieselbe zeigen vorstehende Zahlen eine gute Uebereinstimmung. Man ist daher zu dem Schlusse berechtigt, dass für verschiedene annähernd vollkommene Gase die Atombewegungswärmen gleich oder die Atomenbewegungswärmen, d. h. die gesammte für Vermehrung der lebendigen Kraft der Atomenbewegungen aufgewandte Wärmemenge, der Zahl der das Molekül zusammensetzenden Atome proportional ist.

Zugleich muss aber auch auffallen, dass die vorstehenden Werthe für die Atombewegungswärme dem Werthe

$$\frac{\gamma' - \gamma}{2} = \frac{0,0691}{2} = 0,0345$$

nahe kommen. Identificirt [2]) man sie damit, so bestünde dann für alle vollkommenen Gase ein einfaches constantes Verhältniss der drei verschieden wirkenden Antheile der auf gleiche Volume bezogenen specifischen Wärmen bei constantem Druck: der Ausdehnungswärme, der Molekularbewegungswärme und der Atomenbewegungswärme, nämlich

$$\frac{2(\gamma' - \gamma)}{2} : \frac{3(\gamma' - \gamma)}{2} : \frac{n(\gamma' - \gamma)}{2} = 2 : 3 : n.$$

[1]) Regnault, Mém. de l'acad. des sciences de l'instit. de France, **26**; Jahresber. für Chemie f. 1863, 83 ff.; Ann. d. Chem. u. Pharm. **142**, 276.

[2]) Vgl. bezüglich der Berechtigung dazu auch Alex. Naumann, Ann. d. Chem. u. Pharm. **142**, 272 bis 274.

3. Specifische Wärme vollkommener und unvollkommener Gase.

Nach dem vorstehenden Verhältniss der verschiedenen Antheile der specifischen Wärme wäre für alle gasförmigen Körper im ideellen vollkommenen Gaszustande die specifische Wärme für constantes Volum

$$\gamma = 3 \cdot \frac{\gamma' - \gamma}{2} + n \cdot \frac{\gamma' - \gamma}{2} = (n + 3) \cdot \frac{(\gamma' - \gamma)}{2};$$

die specifische Wärme für constanten Druck

$$\gamma' = 2 \cdot \frac{(\gamma' - \gamma)}{2} + 3 \cdot \frac{(\gamma' - \gamma)}{2} + n \cdot \frac{(\gamma' - \gamma)}{2} = (n + 5) \cdot \frac{(\gamma' - \gamma)}{2}.$$

Setzt man in diese letzte Gleichung für γ' den Mittelwerth 0,23773 der empirischen specifischen Wärmen der nahezu vollkommenen, zweiatomige Moleküle besitzenden, Gase Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff, so hat man

$$0{,}23773 = (2 + 5) \cdot \frac{(\gamma' - \gamma)}{2} = 7 \cdot \frac{\gamma' - \gamma}{2},$$

woraus

$$\frac{\gamma' - \gamma}{2} = 0{,}034.$$

Dieser Zahlenwerth in die obigen Ausdrücke für γ' und γ eingeführt, giebt

$$\gamma = (n + 3) \,.\, 0{,}034; \; \gamma' = (n + 5) \,.\, 0{,}034.$$

Die specifische Wärme γ' gleicher Volume vollkommener Gase bei constantem Druck setzt sich zusammen aus:

Ausdehnungswärme $\gamma' - \gamma$	=	$2 \,.\, 0{,}034$
Molekularbewegungswärme	=	$3 \,.\, 0{,}034$
Atomenbewegungswärme	=	$n \,.\, 0{,}034$
Specifische Wärme γ'	= . .	$(n + 5) \,.\, 0{,}034$

Für jeden beliebigen Druck von p mm hätte man, da dem Druck nicht nur die äussere Ausdehnungsarbeit, sondern auch die Zahl der Moleküle und somit auch der Atome proportional ist, die allgemeine Gleichung

$$\gamma' = \frac{(n + 5)\; 0{,}034 \,.\, p}{760} \quad \ldots\ldots \quad (31)$$

Die Proportionalität der auf gleiche Volume bezogenen Wärmecapacität mit dem Druck oder die Unabhängigkeit der auf gleiche Gewichte

bezogenen Wärmecapacität von dem Drucke wurde beobachtet [1]) für Luft bis zum Druck von 12 atm., für Wasserstoff bis zum Druck von 9 atm. und für Kohlensäure bis zum Druck von 11 atm. Doch darf ein gleiches Verhalten nicht auch gefolgert werden für weit vom vollkommenen Zustand abstehende Gase, für welche bis jetzt keine Versuche vorliegen, und dasselbe würde sich bei genaueren Bestimmungsmethoden für die Wärmecapacität selbst für Kohlensäure wohl als nicht streng giltig erweisen.

In letzterer Zeit ist nun auch für eine Anzahl von Gasen eine Zunahme der specifischen Wärme mit steigender Temperatur beobachtet worden [2]). In nachfolgender Tabelle giebt die vierte Zahlencolumne den Unterschied der wahren specifischen Wärmen bei 0⁰ und 200⁰, ausgedrückt in Procenten der specifischen Wärme bei 0⁰, die letzte enthält [3]) das Verhältniss der Producte aus dem Volum V und V_1 und dem Druck P und P_1, wenn P etwa 1 atm., dagegen P_1 etwa 2 atm. beträgt; die Abweichung dieser Zahlen von der Einheit kann als ein Maass für ihre Abweichung vom vollkommenen Gaszustand dienen:

	Specifische Wärmen							Specifisches Gewicht	$\frac{PV}{P_1V_1}$
	gleicher Gewichte				gleicher Volume				
	bei 0⁰	bei 100⁰	bei 200⁰	Unterschied	bei 0⁰	bei 100⁰	bei 200⁰		
Luft	0,2389	—	—	0	0,2389	—	—	1	1,00215
Wasserstoff . .	3,410	—	—	0	0,2359	—	—	0,0692	—
Kohlenoxyd .	0,2426	—	—	0	0,2346	—	—	0,967	1,00293
Kohlensäure .	0,1952	0,2169	0,2387	22,28	0,2985	0,3316	0,3650	1,529	1,00722
Aethylen . .	0,3364	0,4189	0,5015	49,08	0,3254	0,4052	0,4851	0,9677	—
Stickoxydul .	0,1983	0,2212	0,2442	23,15	0,3014	0,3362	0,3712	1,5241	1,00651
Ammoniak . .	0,5009	0,5317	0,5629	12,38	0,2952	0,3134	0,3318	0,5894	1,01881

Die ungleichen Aenderungen der specifischen Wärmen mit der Temperatur lassen sich nicht allein auf die geringen Verschiedenheiten der Ausdehnungswärmen zurückführen. Vielleicht liesse sich die Aenderung mit der Temperatur dadurch erklären, dass bei der Erwärmung der betreffenden Gase eine allmälige Dissociation stattfinde, die eventuell nur in einer Lockerung des Zusammenhanges der einzelnen Atome bestehe und der ein Wärmeverbrauch entspreche.

[1]) V. Regnault, Mémoires de l'académie, 1862, **26**, 205 bis 228.
[2]) E. Wiedemann, Pogg. Ann, **157**, 1; Jahresber. für Chemie f. 1876, 66.
[3]) Nach den Bestimmungen von Regnault.

Bei Zulassung dieser Erklärung würde es aber sehr auffallend bleiben, warum die drei dem vollkommenen Zustande am nächsten stehenden Gase Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff gleich grosse specifische Wärmen gleicher Volume besitzen, die zudem von der Temperatur unabhängig sind. Bei aller sonstigen Gleichheit des vollkommenen Gaszustandes und der Anzahl der Atome im Molekül sollte die chemische Verschiedenheit doch einen verschiedenen Betrag der intramolekularen Arbeit bei der Lockerung des Zusammenhanges der einzelnen Atome erwarten lassen, wie schon auf S. 74 erörtert wurde.

Auch für Dämpfe wurde eine Zunahme der specifischen Wärme mit der Temperatur erkannt [1]). In der nachfolgenden Tabelle bezeichnet C_0 die specifische Wärme bei 0° bei constantem Druck bezogen auf die Gewichtseinheit, 2α bedeutet die Aenderung derselben für 1°. Beigefügt sind dieselben Grössen für die den Dämpfen entsprechenden Flüssigkeiten.

Zunahme der Wärmecapacität mit der Temperatur.

Substanz	Dampf		Flüssigkeit	
	C_0	α	C_0	α
Chloroform	0,1341	0,0000677	0,23235	0,000050716 [2])
Schwefelkohlenstoff	0,1315	0,0000963 [2])	0,23523	0,000081515 [2])
Aethylbromid	0,1354	0,0001780	—	—
Aether	0,3725	0,0004268	0,52901	0,0002958 [2])
Aceton	0,2984	0,0003869	0,5064	0,0003965 [2])
Essigäther	0,2738	0,0004350	0,52741	0,0005232 [2])
Benzin	0,2237	0,0005114	0,37980	0,0007200 [3])

Je grösser bei einer Temperatur die specifische Wärme einer Flüssigkeit ist, um so grösser ist auch die des Dampfes. Die Aenderungen der specifischen Wärmen der Flüssigkeiten und der ihnen entsprechenden Dämpfe sind von derselben Grössenordnung und in einer Reihe von Fällen einander nahe gleich.

Im Einklange mit diesen Beobachtungen einer mit der Temperatur zunehmenden specifischen Wärme stehen Bestimmungen [4]) des Verhältnisses der beiden specifischen Wärmen der Gase bei 0° und

[1]) E. Wiedemann, Ann. Phys. (2) **2**, 195 bis 217; Jahresber. für Chemie f. 1877, 93.

[2]) Nach Regnault.

[3]) Nach Schüller, Jahresber. für Chemie f. 1870, 90.

[4]) A. Wüllner, Ann. Phys. (2) **4**, 321; Jahresber. für Chemie f. 1878, 73.

bei 100°, derjenigen bei constantem Druck zu derjenigen bei constantem Volum. Die nachstehenden Versuchsergebnisse zeigen, dass das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen sich mit der Temperatur ändert. Für die Gase, welche eine mit der Temperatur sich nicht ändernde specifische Wärme bei constantem Druck haben, ist die Aenderung etwa von derselben Ordnung wie die Aenderung der Abweichung der Gase vom Mariotte'schen Gesetze. Dem entspricht auch, dass die Aenderung bei dem Kohlenoxyd ein wenig grösser ist, als bei der Luft. Bei den Gasen, deren specifische Wärme mit der Temperatur sich ändert, ändert sich das Verhältniss der specifischen Wärmen in höherem Grade, und zwar annähernd so, dass die Differenz der beiden specifischen Wärmen bei 0° und 100° die gleiche ist. Die ganze Zunahme der specifischen Wärme mit wachsender Temperatur kommt also auf die specifische Wärme bei constantem Volum, also auf die Arbeit im Molekül.

Gas	Temperatur	Verhältniss der beiden specifischen Wärmen	Beobachter
Trockene Luft	100°	$k_{100} = 1{,}40289$	Wüllner
„	0°	$k_0 = 1{,}40526$	„
„	18°	$k_{18} = 1{,}4053$	Röntgen[1])
Trockenes Kohlenoxyd .	100°	$k_{100} = 1{,}39465$	Wüllner
„ .	0°	$k_0 = 1{,}40320$	„
Kohlensäure	100°	$k_{100} = 1{,}28212$	„
„	0°	$k_0 = 1{,}31131$	„
„	19°	$k_{19} = 1{,}3052$	Röntgen[1])
Stickoxydul	100°	$k_{100} = 1{,}27238$	Wüllner
„	0°	$k_0 = 1{,}3106$	„
Aethylen	100°	$k_{100} = 1{,}1870$	„
„	0°	$k_0 = 1{,}24548$	„
Ammoniak	100°	$k_{100} = 1{,}2770$	„
„	0°	$k_0 = 1{,}3172$	„

Auf eine Zunahme der Wärmecapacität der Gase mit der Temperatur weisen auch schon die Regnault'schen Versuchsergebnisse hin, wie bezüglich der Kohlensäure die nachstehende Tabelle lehrt, in welcher zugleich für einige Gase die Temperaturgrenzen der Beobachtung aufgeführt sind, nebst der für praktische und insbesondere die Verbrennung betreffende Berechnungen öfter zur Anwendung kommenden Wärmecapacität von je 1 cbm der genannten Gase.

[1]) W. C. Röntgen, Pogg. Ann. **148**, 580; Jahresber. für Chemie f. 1873, 56.

Wärmecapacität für eine Temperaturerhöhung um 1° zwischen gewöhnlicher Temperatur und im Mittel ungefähr 200°, wo es nicht anders bemerkt ist.

Gas	Wärmecapacität von 1 kg, specifische Wärme		Wärmecapacität von 1 cbm	
	beobachtet	abgerundet	berechnet	abgerundet
Luft[1]	0,23771 zwischen — 30° u. + 10°	—	—	—
„	0,23741 „ 0° u. + 100°	—	—	—
„	0,23751 „ 0° u. + 200°	0,238	0,30778	0,308
Wassergas, H_2O[2] .	0,48111 „ + 138° u. + 226°	—	—	—
„	0,48080 „ + 124° u. + 210°	—	—	—
„	0,47963 „ + 123° u. + 216°	—	—	—
„ im Mittel	0,48051 „ + 128° u. + 217°	0,481	0,38672	0,387
Stickstoff, N_2[3] . . .	0,2438 —	0,244	0,30280	0,303
Sauerstoff, O_2[4] . . .	0,21751 —	0,218	0,31104	0,311
Aethylen, C_2H_4[5] . .	0,4040 —	0,404	0,50136	0,501
Benzolgas, C_6H_6[6] .	0,3754 —	0,375	1,30687	1,307
Wasserstoff, H_2[7] . .	3,4090 —	3,410	0,30349	0,303
„	3,3996 „ — 28° u. + 7°	—	—	—
Methan, CH_4[8] . . .	0,59295 —	0,593	0,42399	0,424
Kohlenoxyd, CO[9] .	0,2450 —	0,245	0,30405	0,304
Kohlensäure, CO_2[10]	0,21627 „ 0° u. + 210°	—	—	—
„	0,18427 „ — 30° u. + 10°	—	—	—
„	0,20246 „ + 10° u. + 100°	—	—	—
„	0,21692 „ + 10° u. + 210°	0,217	0,42662	0,427
Schweflige Säure SO_2[11] .	0,15439 —	0,154	0,34065	0,341

[1]) V. Regnault, Mémoires de l'académie 1862, **26**, 108. [2]) Derselbe, daselbst 176, 177, 178. [3]) Derselbe, daselbst 117. [4]) Derselbe, daselbst 116. [5]) Derselbe, daselbst 142. [6]) Derselbe, daselbst 186. [7]) Derselbe, daselbst 121, 123. [8]) Derselbe, daselbst 140. [9]) Derselbe, daselbst 134. [10]) Derselbe, daselbst 126, 128. [11]) Derselbe, daselbst 146.

Die specifische Wärme unvollkommener Gase (s. Kapitel V, S. 43 bis 49) muss grösser sein, als sie für den vollkommenen Gaszustand sein würde. Wird nämlich ein unvollkommenes Gas bei constantem Druck erwärmt, so wird ausser der Ausdehnungswärme, der Molekularbewegungswärme und der Atomenbewegungswärme auch noch Wärme zu innerer Arbeit verbraucht, und zwar, wenn man von den nach S. 74 jedenfalls verhältnissmässig geringen Beträgen der intramolekularen Arbeit absieht, für intermolekulare Arbeit, zur Ueberwindung der zwischen den Gasmolekülen stattfindenden Anziehung.

Da sich aber ein jedes Gas durch Temperaturerhöhung und Verdünnung dem vollkommenen Gaszustande nahe bringen lässt, so muss die oben (S. 76) für die specifische Wärme gleicher Volume bei constantem Druck abgeleitete Formel $\gamma' = (n + 5) . 0{,}034$ für alle Gase giltig sein, insofern man dieselben als in dem vollkommenen Gaszustande befindlich voraussetzt.

In nachstehender Tabelle[1]) sind aufgeführt:

In Spalte 1. Die Namen der Gase.

In Spalte 2. Die chemische Zusammensetzung.

In Spalte 3. Die theoretischen specifischen Gewichte[2]). Dieselben wurden nachgerechnet $\left(d = \frac{\text{Molekulargewicht}}{28{,}94}\right)$ und statt der vorliegenden Zahl wurde die gefundene, zur Unterscheidung mit nur drei Decimalstellen, eingesetzt, wenn erstere von der letzteren so weit abwich, um die dritte Decimale der in Spalte 5 verzeichneten Werthe zu beeinflussen[3]).

In Spalte 4. Die von Regnault[4]) gegebenen Werthe der specifischen Wärmen gleicher Gewichte bei constantem Druck.

In Spalte 5. Die durch Multiplication mit den specifischen Gewichten hieraus abgeleiteten specifischen Wärmen gleicher Volume bei constantem Druck[5]).

1) Alex. Naumann, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1867, **142**, 274 bis 279.

2) Regnault, Mémoires de l'académie des sciences de l'institut de France 1862, **26**, 303, 311, 313, 318; Jahresber. für Chemie f. 1863, 83 ff.

3) Für die unter dieser letzteren angeführte specifische Wärme des Stickstoffs bezogen auf Volum ist Regnault's abweichende Angabe des specifischen Gewichts zu 0,9713 statt 0,968 gleichgiltig, da Regnault, a. a. O. S. 116, dieselbe aus der specifischen Wärme des Sauerstoffs und der Luft direct berechnet und erst aus ihr die specifische Wärme der Gewichtseinheit abgeleitet hat.

4) A. a. O. 1 bis 333.

5) Für Aethylen wurden die offenbar falschen, a. a. O. S. 142, von Regnault angeführten Zahlen 0,4106, ebendaselbst, und 0,4160 daselbst S. 318, durch die richtige ersetzt.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Namen der Gase	Zusammensetzung	Dichtigkeit	Regnault's Zahlen der specif. Wärmen b. constantem Druck gleicher Gew.	Regnault's Zahlen der specif. Wärmen b. constantem Druck gleicher Vol.	Theor. specif. Wärmen gleicher Vol. im vollk. Gaszustande	Unterschiede (5 — 6)	Atomzahl	Theor. Verhältniss beider specifischen Wärmen
Sauerstoff	O_2	1,1056	0,21751	0,24049	0,238	0,002	2	1,4
Stickstoff	N_2	0,9713	0,24380	0,23680	„	— 0,001	„	„
Wasserstoff . . .	H_2	0,0692	3,40900	0,23590	„	— 0,002	„	„
Chlor	Cl_2	2,4502	0,12099	0,296	„	0,058	„	„
Brom	Br_2	5,529	0,05552	0,307	„	0,069	„	„
Stickoxyd	NO	1,0384	0,2317	0,2406	„	0,003	„	„
Kohlenoxyd . . .	CO	0,9673	0,2450	0,2370	„	— 0,001	„	„
Chlorwasserstoff .	HCl	1,2596	0,1852	0,2333	„	— 0,005	„	„
Kohlensäure . . .	CO_2	1,5201	0,2169	0,331	0,272	0,059	3	1,333
Stickoxydul . . .	N_2O	1,5201	0,2262	0,345	„	0,073	„	„
Wasser	H_2O	0,6219	0,4805	0,299	„	0,027	„	„
Schweflige Säure .	SO_2	2,221	0,1544	0,343	„	0,071	„	„
Schwefelwasserstoff	H_2S	1,1747	0,2432	0,286	„	0,014	„	„
Schwefelkohlenstoff	CS_2	2,6258	0,1569	0,412	„	0,140	„	„
Ammoniak	NH_3	0,5894	0,5084	0,300	0,306	— 0,006	4	1,286
Phosphorchlorür .	PCl_3	4,751	0,1347	0,640	„	0,334	„	„
Arsenchlorür . . .	$AsCl_3$	6,272	0,1122	0,703	„	0,397	„	„
Sumpfgas	CH_4	0,5527	0,5929	0,3277	0,340	— 0,012	5	1,250
Chloroform	$CHCl_3$	4,1244	0,1567	0,647	„	0,307	„	„
Siliciumchlorid . .	$SiCl_4$	5,874	0,1322	0,777	„	0,437	„	„
Titanchlorid . . .	$TiCl_4$	6,572	0,1290	0,848	„	0,508	„	„
Zinnchlorid . . .	$SnCl_4$	8,970	0,0939	0,842	„	0,502	„	„
Holzgeist	CH_4O	1,1055	0,4580	0,506	0,374	0,132	6	1,222
Aethylen	C_2H_4	0,9672	0,4040	0,3907	„	0,017	„	„
Aethylchlorid . .	C_2H_5Cl	2,223	0,2738	0,609	0,442	0,167	8	1,182
Aethylbromid . .	C_2H_5Br	3,766	0,1896	0,714	„	0,272	„	„
Aethylenchlorid .	$C_2H_4Cl_2$	3,4174	0,2293	0,784	„	0,342	„	„
Alkohol	C_2H_6O	1,5890	0,4534	0,720	0,476	0,244	9	1,167
Aethylcyanid . . .	C_3H_5N	1,9021	0,4262	0,811	„	0,335	„	„
Aceton	C_3H_6O	2,0036	0,4125	0,826	0,510	0,316	10	1,154
Benzol	C_6H_6	2,6942	0,3754	1,011	0,578	0,433	12	1,133
Essigäther	$C_4H_8O_2$	3,0400	0,4008	1,218	0,646	0,572	14	1,118
Aether	$C_4H_{10}O$	2,5573	0,4797	1,227	0,680	0,547	15	1,111
Schwefeläthyl . .	$C_4H_{10}S$	3,1101	0,4008	1,246	„	0,566	„	„
Terpentinöl . . .	$C_{10}H_{16}$	4,6978	0,5061	2,378	1,054	1,324	26	1,069

In Spalte 6. Die theoretischen specifischen Wärmen gleicher Volume bei constantem Druck für den vollkommenen Gaszustand berechnet nach der Gleichung

$$\gamma' = (n + 5) . 0{,}034.$$

In Spalte 7. Der Unterschied der in Spalte 5 und Spalte 6 aufgeführten Werthe.

In Spalte 8. Die Zahl der Atome, die im Molekül enthalten sind.

In Spalte 9. Das theoretische Verhältniss der beiden specifischen Wärmen gleicher Volume, derjenigen bei constantem Druck zu derjenigen bei constantem Volum, für den vollkommenen Gaszustand berechnet nach der Gleichung

$$\frac{\gamma'}{\gamma} = \frac{n + 5}{n + 3}.$$

Wie die Tabelle zeigt, ist bei nachgewiesener Maassen dem Gesetze von Boyle oder Mariotte und Gay-Lussac sich annähernden Gasen die Abweichung der gefundenen von den berechneten specifischen Wärmen nicht bedeutend; sie wird dies bei Gasen, für welche wir aus anderen Gründen auf eine beträchtliche Entfernung von besagtem Gesetze schliessen müssen. Es lässt sich demnach der Unterschied der beobachteten und der theoretischen specifischen Wärme ebenfalls als ein Maassstab betrachten für die Abweichung, welche die betreffenden Gase unter den Umständen, unter welchen sie auf ihre specifische Wärme untersucht wurden, von dem Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac zeigen. Hierfür spricht auch, dass die theoretisch berechneten specifischen Wärmen fast stets kleiner und mitunter bedeutend kleiner, nie aber bemerkenswerth grösser sind als die gefundenen. Denn je weiter ein Gas davon entfernt ist, ein vollkommenes zu sein, je mehr noch molekulare Anziehungen beim Erwärmen zu überwinden sind, um so mehr muss die durch den Versuch gefundene specifische Wärme die berechnete überragen. Für das Chlor, welches in einer seiner Verbindungen, der Chlorwasserstoffsäure, hinsichtlich der specifischen Wärme dem obigen Gesetze folgt, ist gewiss der Schluss gerechtfertigt, dass es im freien Zustande dem Gesetze von Boyle oder Mariotte und Gay-Lussac noch verhältnissmässig fernsteht.

Diese Schlussfolgerung wird bestätigt durch Bestimmungen [1]) der Dichte des Chlors bei verschiedenen Temperaturen, welche folgende Ergebnisse lieferten [1]):

[1]) E. Ludwig, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1868, 232; Jahresber. für Chemie f. 1868, 171.

Dampfdichten des Chlors.

Temperatur	Dichte
20°	2,4807 (Mittel aus 17 Versuchen)
50°	2,4783 „ „ 12 „
100°	2,4685 „ „ 5 „
150°	2,4609 „ „ 5 „
200°	2,4502 „ „ 6 „
—	2,45012 = theoretische Dichte.

Die dem Molekulargewicht 71 entsprechende Dichte des Chlors tritt erst gegen 200° ein. Hiernach folgt das Chlor dem Gay-Lussac-Boyle'schen oder -Mariotte'schen Gesetze erst bei ebenfalls 200°.

Bezüglich der Abweichungen der beobachteten specifischen Wärmen von den für den vollkommenen Gaszustand nach der Formel $\gamma' = (n + 5) . 0{,}034$ berechneten, zeigen chemisch sich nahestehende Körper, welche gleich viel Atome im Molekül enthalten, meist durchgreifende Regelmässigkeiten. Für solche ist der Unterschied der gefundenen und der für den vollkommenen Gaszustand berechneten specifischen Wärme um so bedeutender, und gewöhnlich zugleich der Siedepunkt um so höher, je grösser das Molekulargewicht ist. Es lehrt dies folgende Zusammenstellung:

(Siehe die Tabelle auf folgender Seite.)

Da mithin Körper von gleicher Atomzahl und entsprechender chemischer Constitution im Allgemeinen um so weiter von den für den vollkommenen Gaszustand geltenden Regeln abweichen, je grösser ihr Molekulargewicht ist, so ist daraus zu schliessen, dass die im gewöhnlichen Gaszustande zwischen den gleichartigen Molekülen noch stattfindenden Anziehungen unter sonst gleichen Verhältnissen mit der Masse der Moleküle wachsen. Ein Ergebniss, welches sich mit einem Grundgesetze der Anziehung in vollständiger Uebereinstimmung befindet.

Namen der Gase	Zusammensetzung	Atomzahl	Molekulargewicht	Unterschied der theoret. u. beobachteten specif. Wärme	Siedepunkt
Chlor	Cl_2	2	71	0,058	Gas
Brom	Br_2	2	160	0,069	47—63⁰
Kohlensäure	CO_2	3	44	0,059	Gas
Schwefelkohlenstoff . . .	CS_2	3	76	0,140	48⁰
Ammoniak	NH_3	4	14	— 0,006	Gas
Phosphorchlorür	PCl_3	4	137,5	0,334	78⁰
Arsenchlorür	$AsCl_3$	4	181,5	0,397	133⁰
Sumpfgas	CH_4	5	16	— 0,012	Gas
Chloroform	$CHCl_3$	5	119,5	0,307	62⁰
Siliciumchlorid	$SiCl_4$	5	170	0,432	59⁰
Titanchlorid	$TiCl_4$	5	190	0,507	135⁰
Zinnchlorid	$SnCl_4$	5	259,6	0,502	120⁰
Aethylchlorid	C_2H_5Cl	8	64	0,167	11⁰
Aethylbromid	C_2H_5Br	8	109	0,272	41⁰
Aether	$C_4H_{10}O$	15	74	0,547	34,5⁰
Schwefeläthyl	$C_4H_{10}S$	15	90	0,566	91⁰
Wasser	H_2O	3	18	0,027	100⁰ } Ausnahme
Schwefelwasserstoff . . .	H_2S	3	34	0,014	Gas } Ausnahme

X. Moleküle, Temperatur und specifische Wärme fester und flüssiger Körper.

Vielfache Anhaltspunkte liegen dafür vor, dass in fester und auch in flüssiger Form die als Ganzes sich selbstständig bewegenden Moleküle aus einer grösseren Anzahl der in Gasform bestehenden Moleküle oder der nach den festgestellten Atomgewichten der Elemente kleinstmöglichen chemischen Grundmoleküle zusammengesetzt sind. Demgemäss wären die Moleküle im festen und flüssigen Körperzustande aufzufassen als Molekülverbindungen (siehe das folgende Kapitel XI) der Gasmoleküle oder kleinstmöglichen chemischen Grundmoleküle. Die diesbezüglichen Beobachtungen betreffen die sogenannte abnorme allzugrosse Dichte der Dämpfe in der Nähe des Siedepunktes (siehe Kapitel XV), den Polymorphismus und überhaupt die verschiedenen Modificationen der nämlichen Substanz im festen Zustande, die Wärmecapacität, die Wärmewirkungen bei der Krystallisation anfänglich amorpher Niederschläge, die Circularpolarisation derselben chemischen Körper unter verschiedenen Umständen, den Isomorphismus und die Beschaffenheit von Aetzfiguren.

Die Bedingungen für die Bildung complicirterer Moleküle sind sogar schon in Gasform gegeben, wie die nachbesprochenen Fälle zeigen. Dieselben müssen sonach bei viel niedrigeren Temperaturen, bei welchen der flüssige oder der feste Zustand statt hat, in überaus reicherem Maasse vorhanden sein.

Aus den eingehender untersuchten [1]) Dampfdichten der Essigsäure, welche unterhalb $16{,}7^0$ fest ist, lässt sich beweisen, dass sogar in Gasform ein Theil der Essigsäuremoleküle $C_2H_4O_2$ zu complicirteren Molekülen gruppirt ist, dass die Zunahme der Dichte bei Annäherung an den Condensationspunkt von der Bildung complicirterer Moleküle herrührt, wenn nicht ausschliesslich, so doch zum grossen Theil. Unter den zahlreichen Bestimmungen bei verschiedenen Temperatur- und Druckverhältnissen liessen sich folgende finden für paarweise gleiche oder nahezu gleiche Essigsäuremengen in der Volumeinheit unter den jeweiligen Versuchsumständen, also auch bei verschiedenen Temperaturen.

[1]) Alex. Naumann, Ann. Chem. Pharm. 1870, **155**, 325.

Dampfdichten der Essigsäure für je gleiche Essigsäuremengen in der Volumeinheit.

Essigsäuremenge in 1 ccm	Temperatur	Druck	Auf Luft unter gleichen Umständen bezogene Dichte
1,44 mg	100^0	342,3 mm	3,37
1,47	150	498,5	2,68
1,37	120	377,5	3,06
1,35	185	565	2,36
0,848	130	274	2,68
0,845	185	382	2,25
0,657	78	149	3,34
0,653	140	232	2,50
0,630	100	168	3,01
0,630	160	253	2,31
0,596	78	137	3,26
0,594	130	201	2,56

Diese Zusammenstellungen lehren, dass die, auf Luft von demjenigen des Essigsäuredampfes gleichem Druck und derjenigen des Essigsäuredampfes gleicher Temperatur bezogene, Dichte des Essigsäuredampfes bei gleicher Menge des letzteren in der Volumeinheit für verschiedene Temperaturen verschieden ist, und zwar mit steigender Temperatur abnimmt.

Wäre der Essigsäuredampf bei den verschiedenen Temperaturen aus unter einander gleichartigen Molekülen zusammengesetzt, so würde bei gleicher Essigsäuremenge in der Volumeinheit der mittlere Abstand der in gleicher Zahl vorhandenen Moleküle der nämliche sein, und mithin auch der Einfluss der gegenseitigen Anziehung der Moleküle, unter der allgemein zugelassenen Voraussetzung, dass die gegenseitige Anziehung von Molekülen, wie von Massen überhaupt, nicht durch die Geschwindigkeit derselben mit bedingt wird. Die Verschiedenheit des Drucks könnte nur bedingt sein durch die Verschiedenheit der Temperaturen, d. h. die Drucke müssten den von — 275^0 an gezählten Temperaturen, den sogenannten absoluten Temperaturen, proportional sein:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{275 + t_1}{275 + t_2} \text{ oder } \frac{275 + t_1}{p_1} = \frac{275 + t_2}{p_2} \quad . \; . \; . \; . \quad (32)$$

Daraus würde ferner die Gleichheit der auf Luft von gleichem Druck

und gleicher Temperatur bezogenen Dichten folgen. Denn diese berechnen sich nach der Formel:

$$d_1 = \frac{g_1 (275 + t_1) 760}{v_1 . 275 . p_1 . 0{,}001293} \text{ und } d_2 = \frac{g_2 (275 + t_2) 760}{v_2 . 275 . p_2 . 0{,}001293} \quad . \quad (33)$$

wo d die Dichte, g das Gewicht und v das Volum der angewandten Substanz, t die Temperatur, p den Druck bezeichnet. Die Essigsäuremengen in der Volumeinheit sind aber gleich, d. h.

$$\frac{g_1}{v_1} = \frac{g_2}{v_2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (34)$$

Macht man von den Gleichungen (32) und (34) für die Ausdrücke für d_1 und d_2 in (33) Gebrauch, so ergiebt sich

$$d_1 = d_2.$$

Es müssten also bei gleichen Essigsäuremengen in der Volumeinheit die auf Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur bezogenen Dichten für verschiedene Temperaturen gleich gross sein, wenn der Essigsäuredampf bei den verschiedenen Temperaturen aus unter einander gleichartigen Molekülen bestände. Da aber nach den in nächstvorstehender Tabelle zusammengestellten Beobachtungswerthen bei gleichen Essigsäuremengen in der Volumeinheit die auf Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur bezogenen Dichten thatsächlich verschieden sind, so kann der Essigsäuredampf bei den verschiedenen Beobachtungstemperaturen nicht aus unter einander gleichartigen Molekülen zusammengesetzt sein. Da ferner diese Dichten bei abnehmender Temperatur zunehmen, so folgt weiter, dass bei niedrigeren Beobachtungstemperaturen die Zahl der Moleküle, welche gleiche Essigsäuremengen bilden, eine geringere ist. Drückt man das Molekül der Essigsäure, soweit deren Dichte eine normale ist, durch die Formel $C_2H_4O_2$ aus, so bilden sich demnach bei niedrigen Temperaturen Gruppen solcher Moleküle, und mit abnehmender Temperatur nimmt die Zahl solcher Gruppen und wohl auch mitunter die Zahl der eine Gruppe zusammensetzenden Moleküle zu, wodurch ein Wachsen der Dichte bedingt wird, wie es die Beobachtungen lehren.

Also schon in Gasform bestehen complicirtere Essigsäuremoleküle, welche ein Vielfaches von $C_2H_4O_2$ sind. Sie treten mit abnehmender Temperatur in stärkerem Maasse hervor. Um so mehr ist das Vorkommen complicirterer Moleküle angezeigt für die flüssige und feste Form bei bedeutend niedrigerer Temperatur, d. h. bei beträchtlich verringerter lebendiger Kraft der gegen die Vereinigung der Grundmoleküle wirkenden Bewegungen.

Der Schwefeldampf zeigt in der Nähe des Siedepunktes auch bei niedrigen Drucken eine dreimal so grosse Dampfdichte als die der Formel S_2 entsprechende 2,2. Mit steigender Temperatur nimmt die Dichte langsam ab, bis sie die normale erreicht:

Temperatur:	450° bis 500°	600°	700°	800° bis 1000°
Dampfdichte:	6,9 bis 6,6	5	2,8	2,2

Vorstehende Zahlen deuten darauf hin, dass selbst bis weit oberhalb des Siedepunktes des Schwefels, bis gegen 700°, in dem Dampfe desselben Moleküle vorkommen, welche ein Viefaches des bei 800° bis 1000° ausschliesslich bestehenden Moleküls S_2 sind.

Der Selendampf, dessen theoretische Dichte = 5,54 für Se_2 ist, zeigt ähnliches Verhalten:

Temperatur:	860°	1040°	1240°
Dampfdichte:	7,67	6,37	5,68

Alle Dämpfe zeigen in der Nähe ihres Condensationspunktes eine merklich grössere Dichte als bei höheren Temperaturen. Diese Erscheinung dürfte unter Mitwirkung des Bestehens complicirterer Moleküle, welche sich als Ganzes wie die einfacheren Moleküle geschlossen und selbständig bewegen, zu Stande kommen. Eine solche Erklärung ist wenigstens bei der Essigsäure, wie oben erörtert wurde, unumgänglich. Sie wird bestätigt durch eine neuerdings ausgeführte Untersuchung[1]) der Aenderung der Dampfdichten bei variablem Druck und variabler Temperatur für Ameisensäuremethylester, Ameisensäureäthylester, Essigsäuremethylester, Ameisensäurepropylester, Propionsäuremethylester, Essigsäureäthylester. Die Dämpfe zeigten nicht nur bei steigender Temperatur, sondern auch bei constanter Temperatur aber vermindertem Druck eine Abnahme der auf Luft bezogenen Dichte. Und zwar war die Aenderung der Dampfdichte nicht proportional der Temperatur- oder Druckveränderung, sondern zeigte die eigenthümlichen Merkmale wie bei den sich dissociirenden Verbindungen, für welche z. B. mit steigender Temperatur die Zersetzung erst langsam, dann immer stärker bis zu einem Maximum, und von da ab wieder schwächer sich bemerkbar macht.

Mit steigender Temperatur werden immer mehr der multiplen Moleküle gespalten in die sie zusammensetzenden einfachsten Gasmoleküle, bis ihre Anzahl und somit ihr Einfluss auf die Eigenschaften des Gases unmerklich wird (siehe Kapitel XII: „Zersetzung von Gasen durch Wärme").

Kommen also schon bei Gasen in der Nähe ihres Verdichtungspunktes complicirtere Moleküle vor, so entspricht das Verhalten fester Körper durchaus der Annahme, dass ihre Moleküle aus einer grösseren Zahl der in Gasform beständigen oder kleinstmöglichen chemischen Grundmoleküle bestehen.

Das Quecksilberjodid, HgJ_2, krystallisirt roth und quadratisch aus Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur und sublimirt gelb und rhom-

[1]) P. Schoop, Inaugural-Dissertation, Zürich 1880; Ann. Phys. 1881, (2) **13,** 550 bis 572. Siehe auch Kapitel XV.: „Abnorme Dampfdichten".

bisch; das Calciumcarbonat, $CaCO_3$, krystallisirt als Aragonit rhombisch aus einer Lösung in kohlensäurehaltigem Wasser bei 100° und rhomboëdrisch bei gewöhnlicher Temperatur. Diese Verschiedenheiten können nur zurückgeführt werden auf eine verschiedene Gruppirung identischer Gasmoleküle, wie HgJ_2, oder als kleinste denkbarer Moleküle, wie $CaCO_3$, zu zusammengesetzteren Molekülgruppen, zu Krystallmolekülen, welche die kleinsten Mengen eines Krystalls bezeichnen, die als solcher für sich bestehen. Rothes und gelbes Quecksilberjodid stellen verschiedene isomere Verbindungen gleichartiger Grundmoleküle HgJ_2 dar. Aragonit und Kalkspath sind aus dem nämlichen Bestandtheil $CaCO_3$ aufgebaut, nur in verschiedener Anordnung des letzteren, welche sich unter Anderem auch durch einen verschiedenen Energieinhalt kundgiebt, indem der Aragonit beim Lösen in Salzsäure mehr Wärme frei werden lässt, als der Kalkspath. Man ist also genöthigt, wenigstens für die in verschiedenen Krystallformen vorkommenden, für die polymorphen Körper, die Moleküle im festen Zustande aufzufassen als Molekülverbindungen nach festen, wenn auch noch unbekannten, Verhältnissen einer grösseren Zahl von Gasmolekülen oder kleinstdenkbaren Molekülen.

Bei dem rhombischen und monoklinischen Schwefel erscheint also die Annahme geboten, dass die verschiedenen Krystallmoleküle aus einer grösseren Zahl der in Gasform bei sehr hohen Temperaturen ausschliesslich bestehenden Moleküle S_2 in verschiedener Anordnung zusammengesetzt sind. Daher darf man auch das Molekül des amorphen festen Schwefels in gleicher Weise als ein Aggregat von Gasmolekülen betrachten. Hierfür zeugt auch das S. 88 schon erörterte Verhalten des Schwefeldampfes.

Auch die Circularpolarisation gestattet Schlüsse auf die Molekularconstruction im Sinne des Bestehens von in sich geschlossenen Molekülgruppen. Das Natriumchlorat, $NaClO_3$, ist in Lösung optisch unwirksam. Beim Krystallisiren liefert es für sich zu gleichen Theilen rechtsdrehende und linksdrehende Krystalle, bei Berührung der Lösung mit einem rechten nur rechte, mit einem linken nur linke Krystalle. Das wasserhaltige Natriumsulfantimoniat, Schlippe'sche Salz, $3Na_2S, Sb_2S_5, 18H_2O$, ist ebenfalls nur in Krystallen optisch wirksam und nicht in Lösung. Ebenso ist die Kieselsäure, SiO_2, als Quarz entweder rechts- oder linksdrehend, geschmolzen und amorph aber einfach brechend. Das entgegengesetzte Drehungsvermögen verschiedener Krystalle derselben Substanz geht Hand in Hand mit der, meistens an der Lage hemiëdrischer oder tetartoëdrischer Flächen nachweisbaren, Angehörigkeit der optisch verschieden wirkenden Krystalle zur rechten oder zur linken von zwei nicht congruenten aber symmetrischen Formen. Die ungezwungenste Erklärung des erwähnten Verhaltens bietet die Annahme, dass die Grundmoleküle der angeführten Körper optisch unwirksam sind und das Drehungsvermögen nach rechts oder nach links erst erzeugt wird durch die in dem einen oder anderen Sinne zu nicht congruenten

aber symmetrischen Krystallen erfolgende Anordnung der an sich optisch unwirksamen Grundmoleküle.

Man kennt auch Körper, welche nur in amorpher oder flüssiger Form optisch activ sind, krystallisirt aber nicht. Hierher gehören die beiden Weinsäuren und ihre Salze, die äpfelsauren Salze, Asparagin, Zuckerarten, Kampher. Es erklärt sich ein derartiges Verhalten durch die Voraussetzung, dass die einfacheren Moleküle eines Krystallmoleküls im entgegengesetzten Sinne wie diese letzteren angeordnet sind und daher die Wirkung beider im Krystall sich aufhebt. Durch Zerstörung des Krystalls tritt die Wirkung der einfacheren Moleküle hervor.

Auch chemische Reactionen sprechen für die Zusammensetzung der Moleküle starrer Körper aus einer grossen Anzahl von Gasmolekülen, welch letztere für die Elemente, soweit solche in Gasform bekannt sind, gewöhnlich aus 2 Atomen bestehen, mitunter aus 1 Atom, wie bei Quecksilber und Cadmium, und höchstens aus 4 Atomen, wie bei Phosphor und Arsen. So bildet[1]) sich bei der Oxydation des Kohlenstoffs durch Uebermangansäure in alkalischer Lösung Mellithsäure, $C_{12}H_6O_{12}$, die als ein Benzol, C_6H_6, aufzufassen ist, in welchem die 6 Wasserstoffatome durch 6 Carboxylgruppen, COOH, vertreten sind. Und zwar wurde diese Bildung ausgeführt mit im Chlorstrom geglühter Holzkohle, mit Graphit, sowie mit solcher Kohle, die durch Glühen von Weinstein oder durch Reduction von Kohlensäure mit Phosphor dargestellt war. Demgemäss ist auch die in Braunkohlenlagern vorkommende Mellithsäure als ein Oxydationsproduct des Kohlenstoffs zu betrachten. Da die Bedingungen der künstlichen Bildung der Mellithsäure aus Kohle viel eher auf eine Spaltung complicirterer Moleküle als auf eine Condensation einfacherer Moleküle zu complicirteren hindeuten, so darf man hieraus schliessen, dass das Molekül des Kohlenstoffs in den angeführten Formen aus allermindestens 12 Atomen besteht.

Die Vergleichung der chemischen Zusammensetzung verschiedener aber isomorpher Körper erheischt ebenfalls die Annahme von Molekülgruppen. Sie führt zu dem Ergebniss, dass bei dem einen Körper einer Gruppe der kleinstmöglichen Moleküle bezüglich der Raumerfüllung und der Gestaltung der Form dieselbe Function zukommen kann, welche bei einem anderen Körper ein nur durch wechselseitige Bindung der Elementatome bestehendes kleinstdenkbares Molekül ausübt[2]). Wenn man z. B. dem Kaliumalaun die Formel $\left.\begin{matrix}Al_2\\K_2\end{matrix}\right\} 4\,SO_4\,,\,24\,H_2O$ giebt, so ist dies vom Standpunkt der constanten Werthigkeit aus die kleinstmögliche. Es bleibt nun immerhin unentschieden, ob nicht ein Vielfaches von

[1]) Fr. Schulze, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1879, 802, 806; Jahresber. für Chemie f. 1871, 649.

[2]) Vgl. Aug. Kekulé, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 652; Jahresber. für Chemie f. 1869, 17.

$\left.\begin{matrix}Al_2\\K_2\end{matrix}\right\} 4\,SO_4$ erforderlich ist, um die Sättigung der wahrscheinlicherweise räumlich weit aus einander liegenden Bindungseinheiten der einzelnen Atomgruppen SO_4 und zugleich den Zusammenhalt mehrerer derselben zu ermöglichen. Welches aber auch die wirkliche Molekulargrösse des Kaliumalauns sein mag, so ist es jedenfalls sehr unwahrscheinlich, dass, wenn in demselben Kalium durch Eisen, also nach den Anschauungen der constanten Werthigkeit 4 K durch (Fe_2) vertreten wird und mithin die zusammenhängende Gruppe Fe_2 denselben Bindungswerth ausübt wie vier, möglicherweise an räumlich weit aus einander liegenden Stellen befindliche Kaliumatome, dass dann dies in einem und dem nämlichen Kaliumalaunmolekül ausführbar sein sollte. Wenn dies nun nicht angeht, sondern jede von mehreren Atomgruppen (Fe_2) in mehrere Kaliumalaunmoleküle eingreift, so wird einer Gruppe von Kaliumalaunmolekülen bezüglich der Raumerfüllung und der Raumgestaltung dieselbe Bedeutung zukommen, wie einem einzigen vermöge der mehrwerthigen Atomgruppe Fe_2 ausschliesslich durch wechselseitige Bindung der Atome zusammengehaltenen Molekül. Eine ganz entsprechende Folgerung ergiebt sich, wenn man dem Kaliumalaun statt der obigen die Formel $Al_2(SO_4)_3, K_2SO_4, 24\,H_2O$ beilegt. Nach der Vertretung von Kalium durch Eisen hat dann, gemäss der einfachsten Anschauung, ein einziges ausschliesslich durch wechselseitige Bindung der Atome zusammengehaltenes Eisensulfatmolekül $Fe_2(SO_4)_2$ für Raumerfüllung und Formgestaltung dieselbe Bedeutung wie eine Gruppe von zwei Kaliumsulfatmolekülen, wie $2\,K_2SO_4$. Auch unter Zugrundelegung noch anderer von constanter Werthigkeit ausgehender Alaunformeln, nach welchen der Alaun u. a. auch als sogenanntes Halhydratwasser in atomistischer Bindung führend vorausgesetzt wird[1]), kommt man zu entsprechenden Schlüssen. Auch könnte für die in Folge einer verschiedenen Zahl der zusammensetzenden Einzelmoleküle selbst bei isomorphen Körpern vorkommende Verschiedenheit der Structur der Krystallmoleküle ein thatsächlicher Beleg gefunden werden in Beobachtungen[2]) über Aetzfiguren an Krystallen. Der Kalkspath lässt nach dem Aetzen mit Salzsäure auf seinen Spaltungsrhomboëderflächen deutliche, dreiseitige, gleichschenklige Vertiefungen erkennen, welche ihre Spitze dem Scheiteleck des Krystalls zuwenden. Umgekehrt mit der Basis nach dem Scheiteleck liegen die durch Aetzen mit kochender Salzsäure auf den Spaltungsrhomboëderflächen des Spatheisensteins erzeugten, etwas lang gedehnten dreiseitigen, gleichschenkligen Vertiefungen. Zwei kleinstmögliche Moleküle des ersteren $2\,CaCO_3$ sind krystallographisch äquivalent einem kleinstmöglichen Molekül des letzteren, $Fe_2(CO_3)_2$.

[1]) E. Erlenmeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 291; Jahresber. für Chemie f. 1869, 18.

[2]) H. Baumhauer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1872, 857; Jahresber. fü Chemie f. 1872, 3.

Solche Betrachtungen, welche an ganz verschiedenartige Beobachtungsergebnisse anknüpfen, führen übereinstimmend zu dem Ergebniss, dass für den festen und den flüssigen Aggregatzustand der Körper complicirtere Moleküle anzunehmen sind, nämlich Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen (siehe das folgende Kapitel XI) der chemischen Grundmoleküle, der in Gasform bestehenden oder gemäss den festgestellten Atomgewichten der Elemente kleinstmöglichen Moleküle.

Kommen flüssige oder feste Körper mit Gasen von gleicher Temperatur in Berührung, so ändert sich die Temperatur nicht, wenn zwischen den sich berührenden Körpern keine chemische Einwirkung, keine beträchtliche Lösung oder Absorption statthat. Da nun bei verschiedener lebendiger Kraft der Molekularbewegung ein Ausgleich stattfinden müsste und hiermit im Allgemeinen eine Temperaturänderung verbunden sein würde, wie bei der Vergleichung verschiedener Gase auf S. 40 dargelegt wurde, so darf man den Schluss ziehen, dass die mittlere lebendige Kraft der Molekularbewegung auch für die festen und flüssigen Körper bei derselben Temperatur gleich derjenigen der Gase und wie bei diesen der absoluten, von -275^0 an gezählten, Temperatur proportional ist.

Besteht nun z. B. das Molekül eines festen Körpers aus n Gasmolekülen, so hat bei gleicher Temperatur die sich als Ganzes bewegende Gruppe von n Gasmolekülen nur den gleichen Inhalt an lebendiger Kraft der Molekularbewegung wie im Gaszustand jedes der n vereinzelten Moleküle. Der Inhalt an Molekularbewegungswärme ist für die feste Modification n mal kleiner als für die gasförmige. Ist n eine sehr grosse Zahl, so tritt bei Temperaturerhöhung die für Vermehrung der lebendigen Kraft der Molekularbewegung aufzuwendende Wärmemenge, die Molekularbewegungswärme, in den Hintergrund im Vergleich mit der zur Erhöhung der lebendigen Kraft der Atome innerhalb des complicirteren Moleküls aufzuwendenden Wärmemenge, im Vergleich zur Atomenbewegungswärme (vgl. Kapitel IX, S. 71 u. 72).

Ist zugleich die für Leistung von intermolekularer Arbeit bei Temperaturerhöhung aufzuwendende Wärmemenge verhältnissmässig gering, wie dies aus den betreffenden Erörterungen auf S. 35 bis 36 hervorgeht, und würde etwaige intramolekulare Arbeit mehr von der Anzahl als von der Beschaffenheit der Atome abhängen, so stellt sich die specifische Wärme annähernd dar als bedingt von der Anzahl der vorhandenen Atome. Im Ganzen und Grossen ist dies bei festen Körpern nun wirklich der Fall. Es sind nämlich die Producte aus dem Atomgewichte A in die specifische Wärme c, die Wärmecapacitäten $A.c$ der durch die Atomgewichte gegebenen Mengen der Elemente im starren Zustande, die sogenannten Atomwärmen gleich gross (Dulong-Petit'sches Gesetz) oder nahezu gleich gross, im Mittel $= 6{,}4$ für solche Elemente, deren Atomgewicht durch die Dampfdichte gasförmiger Verbindungen festgestellt werden konnte, wie nachfolgende Zusammen-

stellung lehrt. Dieses Gesetz zeigt sich aber nur dann als ein ausnahmsloses, wenn man für die einzelnen Elemente diejenige specifische Wärme einsetzt, welche mit steigender Temperatur sich nur noch ganz unbedeutend ändert. Von denjenigen Elementen, deren Wärmecapacität mit der Temperatur die grösste Veränderlichkeit zeigt, liegt die Temperatur, von welcher aufwärts die Wärmecapacität nahezu constant bleibt, für Kohlenstoff und Bor in der Nähe von 600°, für Silicium bei ungefähr 200°. Es steigt die specifische Wärme des Kohlenstoffs stetig bis auf den 7fachen, die des Bors bis auf den 2,5fachen Betrag, wenn sich die Temperatur von — 50° auf 600° erhöht [1]).

Wärmecapacität der Elemente im festen Zustande.

Name des Elements	Atomgewicht aus gasförmigen Verbindungen	Atom-zeichen	Specif. Wärme	Atom-wärme
Arsen	75	As	0,0814	6,11
Bor	11	Bo	0,50	5,5
Wismuth	210	Bi	0,030	6,3
Brom	80	Br	0,0843	6,74
Kohlenstoff	12	C	0,46	5,5
Cadmium	112	Cd	0,0551	5,17
Quecksilber	200	Hg	0,0319	6,38
Jod	127	J	0,0541	6,87
Molybdän	96	Mo	0,0722	6,93
Osmium	199	Os	0,0311	6,20
Phosphor	31	P	0,1828	5,67
Blei	207	Pb	0,0307	6,35
Schwefel	32	S	0,1706	5,46
Antimon	120	Sb	0,0508	6,1
Selen	79	Se	0,0751	5,96
Silicium	28	Si	0,205	5,8
Zinn	118	Sn	0,0546	6,44
Thallium	204	Tl	0,0336	6,85
Wolfram	184	Wo	0,0334	6,15
Zink	65	Zn	0,0938	6,12
Zirkonium	90	Zr	0,0667	5,98

[1]) H. F. Weber, Jahresber. für Chemie f. 1874, 64.

Diese durchgreifende Regelmässigkeit hat dahin geführt, die Atomgewichte der übrigen Elemente, von welchen gasförmige Verbindungen nicht, oder nicht hinreichend bekannt sind, so zu wählen, dass die Atomwärmen der Zahl 6,4 möglichst nahe kommen.

Umstehende Tafel[1]) giebt eine Uebersicht aller der Elemente, deren Wärmecapacität im festen Aggregatzustande bis jetzt mit einiger Sicherheit bestimmt wurde[2]). Spalte 1 zeigt wieder den Namen des Elementes; Spalte 2 unter *c* die specifische Wärme desselben, bezogen auf die des flüssigen Wassers als Einheit, für die in Spalte 3 unter *t* angegebene Temperatur[3]); Spalte 4 den Namen des Beobachters in den Abkürzungen: Rg für Regnault[4]), Kp für Kopp[5]), N für Neumann[6]), BW für Bettendorf und Wüllner[7]), Bn für Bunsen[8]), Wb für H. F. Weber[9]), MD für Mixter und Dana[10]), H für Hillebrand[11]), E.R für Emerson Reynolds[12]), NP für Nilson und Petersson[13]), Bt für Berthelot[14]); Spalte 5 unter *A* diejenige stöchiometrische Quantität, welche als Atomgewicht (bezogen auf 1 Atom Wasserstoff als Einheit) angenommen werden muss, damit das Product derselben und der specifischen Wärme der Zahl 6,4 so nahe wie möglich komme; Spalte 6 enthält unter *A.c* den Zahlenwerth des Productes aus dem Atomgewicht und der specifischen Wärme, die Atomwärme.

[1]) Dieselbe ist entnommen aus Lothar Meyer's „Die modernen Theorien der Chemie“ 1880, **1**, 89 bis 92.

[2]) Eine sehr vollständige Zusammenstellung der Bestimmungen findet sich auch in Nr. 276 der Smithsonian Miscellaneous Collections; the Constants of Nature, part. II, compiled by F. W. Clarke, Washington 1876.

[3]) Diese Temperatur *t* ist das arithmetische Mittel aus den Grenzen, zwischen denen die specifische Wärme bestimmt wurde.

[4]) Ann. chim. phys. (2) 1840, **73**, 5; (3) 1841, **1**, 129; 1843, **9**, 322; 1849, **26**, 261; 1853, **38**, 129; 1856, **46**, 257; 1861, **63**, 5; 1862, **67**, 427.

[5]) Ann. Chem. Pharm. 1863, **126**, 362; 1864 und 1865, Suppl. **3**, 1 u. 289.

[6]) Pogg. Ann. 1865, **126**, 123.

[7]) Pogg. Ann. 1868, **133**, 293. Bezüglich der Berechnung dieser Beobachtungen s. H. F. Weber an d. unter [8]) a. Orte.

[8]) Pogg. Ann. 1870, **141**, 1.

[9]) Pogg. Ann. 1875, **154**, 367, 553; Jahresber. für Chemie f. 1874, 63.

[10]) Ann. Chem. Pharm. 1873, **169**, 388.

[11]) Pogg. Ann. 1876, **158**, 71 ff.

[12]) Phil. Mag. (5) 1877, **3**, 38.

[13]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, 381; 1880, 1451; 1881, 249 u. Lothar Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, 1780.

[14]) Ann. chim. phys. (5) 1878, **15**, 242.

1	2 c	3 t	4 Beobacht.	5 A	6 A . c
Lithium	0,941	+ 64°C.	Rg	Li = 7,01	6,6
Bor, kryst.	0,366	+233°	Wb	B = 11,0	4,3
„ „	0,5 (?)	+600°	„ [1]	„ „	(5,5)
Beryllium	0,642	+ 60°	E. R.	Be = 9,1	5,9
„	0,408	+ 50°	N. P.	Be = 9,1	5,3
				Be = 13,9	5,7
Kohlenstoff:					
a) Diamant	0,459	+985°	Wb	C = 11,97	5,5
b) Graphit	0,467	+978°	„	„ „	5,5
Natrium	0,293	— 14°	Rg	Na = 22,99	6,7
Magnesium	0,245	+ 36°	Kp	Mg = 23,94	5,9
„	0,250	+ 60°	Rg	„ „	6,0
Aluminium	0,202	+ 37°	Kp	Al = 27,3	5,5
„	0,214	+ 60°	Rg	„ „	5,8
Silicium, krystallisirt . .	0,203	+232°	Wb	Si = 28	5,7
Phosphor, gelb	0,174	— 34°	Rg	P = 30,96	5,4
„ „	0,189	+ 19°	„	„ „	5,9
„ roth	0,170	+ 67°	„	„ „	5,3
Schwefel, rhomb.	0,163	+ 31°	Kp	S = 31,98	5,2
„ „	0,171	+ 50°	Bn	„ „	5,5
„ „	0,178	+ 67°	Rg	„ „	5,7
„ geschmolzen .	0,203 [2]	+ 56°	„	„ „	6,5
Kalium	0,166	— 34 [3]	„	K = 39,04	6,5
Calcium	0,170	+ 50°	Bn	Ca = 39,90	6,8
Chrom	0,100 [4]	+ 36°	Kp	Cr = 52,4	5,2
Mangan [5]	0,122	+ 55°	Rg	Mn = 54,8	6,7
Eisen	0,112	+ 31°	Kp	Fe = 55,9	6,3
„	0,114	+ 58°	Rg	„ „	6,4

[1]) Hypothetische Annahme.

[2]) Zu gross durch Wärmeabgabe bei Aenderung des Zustandes.

[3]) Zwischen — 78° und einer nicht angegebenen mittleren Temperatur, wahrscheinlich + 10°, beobachtet.

[4]) Die Zahl wurde zu klein beobachtet.

[5]) Wenig Silicium enthaltend; ein viel Silicium und Kohle enthaltendes Präparat gab $c = 0,133$.

1	2 c	3 t	4 Beobacht.	5 A	6 A . c
Kobalt [1]	0,107	+ 55⁰	Rg	Co = 58,6	6,3
Nickel [1]	0,108	+ 55⁰	„	Ni = 58,6	6,4
Kupfer	0,0930	+ 35⁰	Kp	Cu = 63,3	5,9
„	0,0952	+ 58⁰	Rg	„ „	6,0
Zink	0,0932	+ 33⁰	Kp	Zn = 64,9	6,1
„	0,0935	+ 50⁰	Bn	„ „	6,1
„	0,0955	+ 55⁰	Rg	„ „	6,2
Gallium	0,079	+ 17 [2]	Bt	Ga = 69,9	5,5
Arsen, amorph	0,0758 [3]	+ 45⁰	BW	As = 74,9	5,7
„ krystallisirt . . .	0,0830 [3]	+ 45⁰	„	„ „	6,2
„ „ . . .	0,0814	+ 55⁰	Rg	„ „	6,1
„ „ . . .	0,0822	+ 56⁰	N	„ „	6,2
Selen, amorph [4]	0,0746	— 9⁰	Rg	Se = 78,9	5,9
„ krystallisirt . . .	0,0745	— 5⁰	„	„ „	5,9
„ „ . . .	0,0840 [3]	+ 42⁰	BW	„ „	6,6
„ „ . . .	0,0861	+ 61⁰	N	„ „	6,8
„ „ . . .	0,0762	+ 59⁰	Rg	„ „	6,0
Brom, starr	0,0843	— 51⁰	„	Br = 79,75	6,7
Zirconium	0,0662	+ 50⁰	MD	Zr = 90	6,0
Molybdän [5]	0,0722	+ 55⁰	Rg	Mo = 95,8	6,9
Ruthenium	0,0611	+ 50⁰	Bn	Ru = 103,5	6,3
Rhodium [6]	0,0580	+ 55⁰	Rg	Rh = 104,1	6,0
Palladium	0,0593	+ 55⁰	„	Pd = 106,2	6,3
Silber	0,0560	+ 36⁰	Kp	Ag = 107,66	6,0
„	0,0559	+ 50⁰	Bn	„ „	6,0
„	0,0570	+ 55⁰	Rg	„ „	6,1

1) Die kleinsten beobachteten Werthe; kohlehaltige Präparate gaben grössere Zahlen bis zu 0,116 und 0,117.

2) Zwischen 23⁰ und 12⁰ C., also innerhalb sehr enger Grenzen.

3) Die von Bettendorf und Wüllner gefundenen Zahlen sind zu gross aus dem von Weber a. a. O. angegebenen Grunde.

4) Zwischen + 20⁰ und + 40⁰ fanden Bettendorf und Wüllner $c = 0,095$, $A . c = 7,4$, Regnault zwischen + 18⁰ u. + 77⁰ $c = 0,1026$, $A . c = 8,0$, zwischen + 19⁰ und + 85⁰ $c = 0,1036$, $A . c = 8,1$. Diese Zahlen sind zu gross durch die latente Wärme, welche das amorphe Selen aufnimmt, indem es erweicht, lange bevor es schmilzt.

5) Kohlenstoffhaltig.

6) Ein anderes von R. für iridiumhaltig gehaltenes Präparat gab $c = 0,0553$.

BAYERISCHE STAATS-BIBLIOTHEK MUENCHEN

1	2 c	3 t	4 Beobacht.	5 A	6 $A.c$
Kadmium	0,0542	+ 37⁰	Kp	Cd = 111,6	6,0
"	0,0548	+ 50⁰	Bn	" "	6,1
"	0,0567	+ 55⁰	Rg	" "	6,3
Indium	0,0570	+ 50⁰	Bn	In = 113,4	6,5
Zinn	0,0548	+ 34⁰	Kp	Sn = 117,8	6,5
"	0,0559	+ 50⁰	Bn	" "	6,6
"	0,0562	+ 55⁰	Rg	" "	6,6
Antimon	0,0523	+ 31⁰	Kp	Sb = 122	6,4
"	0,0495	+ 50⁰	Bn	" "	6,0
"	0,0508	+ 55⁰	Rg	" "	6,2
Jod	0,0541	+ 59⁰	"	J = 126,53	6,8
Tellur	0,0475	+ 36⁰	Kp	Te = 126,3	6,0
"	0,0474	+ 55⁰	Rg	" "	6,0
Lanthan	0,0449	+ 50⁰	H	La = 139	6,2
Didym	0,0456	+ 50⁰	"	Di = 140	6,4
Cer	0,0448	+ 49⁰	"	Ce = 141	6,3
Wolfram	0,0334	+ 55⁰	Rg	Wo = 184	6,1
Iridium	0,0326	+ 60⁰	"	Jr = 192,7	6,3
Platin	0,0325	+ 36⁰	Kp	Pt = 195	6,3
"	0,0324	+ 55⁰	Rg	" "	6,3
Gold	0,0324	+ 55⁰	"	Au = 196,2	6,4
Osmium	0,0311	+ 60⁰	"	Os = 198,6	6,2
Quecksilber[1])	0,0319	— 59⁰	"	Hg = 199,8	6,4
Thallium	0,0335	+ 58⁰	"	Tl = 203,6	6,8
Blei	0,0307	— 34⁰	"	Pb = 206,4	6,3
"	0,0315	+ 34⁰	Kp	" "	6,5
"	0,0314	+ 55⁰	Rg	" "	6,5
Wismuth	0,0305	+ 34⁰	Kp	Bi = 210	6,5
"	0,0308	+ 55⁰	Rg	" "	6,5

Weiter besitzt aber nach einer sehr grossen Zahl einschlägiger Bestimmungen fast jedes feste Element im freien Zustande und in festen Verbindungen im Wesentlichen die gleiche Atomwärme. Es ist die Wärmecapacität eines Moleküls, die Molekularwärme einer festen

[1]) Im starren Zustande; im flüssigen ist dieselbe nur wenig grösser, nämlich für $t = 55^0$, $c = 0{,}0333$ (Rg. 1840).

BAYERISCHE STAATS- BIBLIOTHEK MUENCHEN

Verbindung gleich der Summe der Atomwärmen der einzelnen in ihm enthaltenen elementaren Atome (erweiterte Neumann'sche Regel). Die für die festen Körper beobachteten specifischen Wärmen sind zusammengestellt in dem späteren Kapitel XXII: „Specifische Wärmen".

Während also bei Gasen die Molekularbewegungswärme einen ansehnlichen Betrag der Wärmecapacität ausmacht (s. S. 76), erscheint nach vorbesprochenen Beobachtungsgesetzen die Wärmecapacität der starren Körper nahezu nur als eine Function der Zahl der in einer Verbindung enthaltenen Atome und die Molekularbewegungswärme tritt in den Hintergrund. Es kann dies nur der Fall sein, wenn die Anzahl der Moleküle einer gewissen Menge eines Körpers im festen Zustande verschwindend klein ist gegenüber derjenigen im Gaszustande, wenn das starre Molekül zusammengesetzt ist aus einer sehr grossen Anzahl von Gasmolekülen (vgl. S. 93).

Auch die specifische Wärme der Körper in flüssiger Form ist grösser als diejenige in Gasform und häufig ebenso gross wie diejenige in fester Form. Es lehren dies die ebenfalls in dem späteren Kapitel XXII aufgeführten Zahlenwerthe. Daher gelangt man bezüglich der Molekulargrösse von Flüssigkeiten zu entsprechenden Schlussfolgerungen, wie für feste Körper. Auch das Flüssigkeitsmolekül ist als ein Vielfaches des chemischen Grundmoleküls anzusehen.

Man bezeichnet das Vorkommen des nämlichen Körpers in verschiedenen allotropischen, polymorphen und Aggregatzuständen als physikalische Isomerie[1]). Die verschiedenen Erscheinungsformen des nämlichen chemischen Körpers erklärt man dadurch, dass die kleinsten Theilchen eines Körpers, d. h. die physikalischen Moleküle entweder aus einer mehr oder minder grossen Anzahl chemischer Grundmoleküle zusammengesetzt seien oder die gleiche Menge in verschiedener Anordnung enthalten. Im ersteren Falle der verschiedenen Grösse des physikalischen Moleküls hätte man physikalische Polymerie, im zweiten der verschiedenen Anordnung der gleichen Anzahl von Theilmolekülen physikalische Metamerie vor sich.

XI. Atomverbindungen und Molekülverbindungen; Lösungen.

Wie schon aus den seitherigen Erörterungen bezüglich der Moleküle fester und flüssiger Körper (s. S. 89 bis 94 u. 99), sowie des Vorkommens

[1]) Siehe O. Lehmann, Zeitschr. Kryst. 1877, 1, 97 bis 131; Jahresber. für Chemie f. 1877, 31 bis 40.

complicirterer Moleküle in Gasform (s. S. 86 ff. u. 101) hervorgeht, unterscheidet die Chemie zweierlei Arten von Verbindungen, die Atomverbindungen und die Molekülverbindungen. Die A t o m v e r b i n d u n g e n sind solche chemische Verbindungen, in welchen die elementaren Atome vermöge der zwischen ihnen bestehenden Anziehung in Verhältnissen zusammengehalten werden, welche von dem Umfang dieser Anziehung, d. h. von der Werthigkeit der elementaren Atome abhängen. Da einem einfachen oder zusammengesetzten Atom stets eine bestimmte Anzahl von Verwandtschaftseinheiten zukommt, die durch andere Atome alle oder zum Theil gesättigt werden, so können die Atomverbindungen stets nur Verbindungen nach festen Verhältnissen sein. So ist das Wasser, H_2O, eine Atomverbindung, in welcher die zwei Verwandtschaftseinheiten eines Sauerstoffatoms durch die Verwandtschaftseinheiten zweier einwerthigen Wasserstoffatome gesättigt sind. In der Atomverbindung Stickoxyd, NO, sind von den drei Verwandtschaftseinheiten des Stickstoffs nur zwei durch ein zweiwerthiges Atom Sauerstoff gesättigt. Das Aethylchlorid, C_2H_5Cl, ist eine Atomverbindung, in welcher die dem Kohlenstoff entstammende Verwandtschaftseinheit des Atoms Aethyl, C_2H_5, durch ein Atom des einwerthigen Chlors neutralisirt wird. Sauerstoff und Wasserstoff sind Atomverbindungen, in welchen je zwei gleichartige Atome ihre chemische Verwandtschaft wechselseitig neutralisiren. Die Betrachtung der Zusammensetzung von Atomverbindungen kann sich stets auf ein einziges Molekül beschränken.

In den M o l e k ü l v e r b i n d u n g e n n a c h f e s t e n V e r h ä l t n i s s e n ist eine gewisse Zahl gleichartiger oder ungleichartiger Moleküle zu einem zusammengesetzteren Molekül vereinigt. Und zwar gründet sich diese Vereinigung nicht auf in letzter Linie den elementaren Atomen entstammende einzelne Verwandtschaftseinheiten, sondern auf die wechselseitigen Gesammtanziehungen, welche die einzelnen Moleküle als solche auf einander ausüben. Die Gesammtanziehung eines Moleküls ist hierbei aufzufassen als die Resultirende der von den einzelnen es zusammensetzenden Atomen ausgeübten Anziehungen. So ist das Zinnchloridhydrat, $SnCl_4, 5H_2O$, eine Verbindung von einem Molekül Zinnchlorid, welches keine freien Verwandtschaftseinheiten der es zusammensetzenden Atome mehr bietet, und von fünf Molekülen Wasser, für deren jedes dasselbe der Fall ist. Solchen Molekülverbindungen kommt, wenigstens in vielen Fällen, die Fähigkeit zu, auch in Lösungen fortzubestehen, wofür in nachfolgenden von Lösungen handelnden Abschnitten mehrere Belege sich vorfinden. In den Krystallen eines Körpers ist eine grössere Zahl chemischer Moleküle zu einer in sich enger geschlossenen Molekülgruppe, zu einem K r y s t a l l m o l e k ü l vereinigt (siehe S. 90). Ueberhaupt hat man, wie schon S. 89 bis 99 dargelegt wurde, im festen und flüssigen Körperzustande enger zusammengehaltene Gruppen der in Gasform einzeln für sich bestehenden und sich bewegenden Moleküle vor sich. Hierauf weist auch das unzweifelhafte Fortbestehen von Molekülverbin-

dungen in Lösungen hin (siehe Kapitel XVI: „Dissociation von und in Lösungen").

Die Verbindungen nach festen Verhältnissen scheiden sich also in Atomverbindungen einerseits und Molekülverbindungen andererseits dadurch, dass bei ersteren die den einzelnen elementaren Atomen zukommenden, wahrscheinlich durch die Form derselben bedingten, Verwandtschaftseinheiten in Mitwirkung kommen, während bei den letzteren nur die Gasammtanziehungen, welche die als Moleküle zu betrachtenden Körpertheilchen ausüben, und nicht die einzelnen Verwandtschaftseinheiten der dieselben zusammensetzenden elementaren Atome in Wirksamkeit kommen.

Der Unterschied zwischen Atom- und Molekülverbindungen wird dadurch nicht verwischt, dass elementare Atome, wie z. B. das Quecksilberatom, Hg, oder freie Verwandtschaftseinheiten bietende Atomgruppen, wie z. B. das Atom der Untersalpetersäure, NO_2 (siehe Kapitel XII: „Zersetzung von Gasen durch Wärme"), auch als Moleküle auftreten können. Sobald bei Verbindungen von freie Verwandtschaftseinheiten bietenden Atomen oder Atomgruppen diese freien Einheiten nicht in Anspruch genommen werden, befinden sich diese Atome oder Atomgruppen in einer Molekülverbindung. Im gegentheiligen Falle befinden sich dieselben mit den die Sättigung der Verwandtschafteinheiten bewirkenden einfachen oder zusammengesetzten Atomen in einer Atomverbindung. So besteht der Dampf der Untersalpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur und bis zu 150^0 theilweise aus Molekülen N_2O_4, theilweise aus Molekülen NO_2. Da man aber annimmt, dass in dem Molekül N_2O_4 die Verwandtschaftseinheiten der beiden es zusammensetzenden Atomgruppen NO_2 und NO_2 sich gegenseitig sättigen, so betrachtet man die Atomgruppe N_2O_4 als eine Atomverbindung und nicht als eine Molekülverbindung, wenngleich die dieselbe zusammensetzenden Bestandtheile auch als Moleküle, d. h. im freien Zustande für sich vorkommen.

Was übrigens das Vorkommen von Molekülverbindungen in Gasform anlangt, so wurde das wirkliche Bestehen von Verbindungen der Essigsäuremoleküle $C_2H_4O_2$ unter sich im Dampfe der Essigsäure bei nicht allzu hoher Temperatur bereits erwiesen (siehe S. 86). Die seither dargelegten Anschauungen hinsichtlich des Wesens der verschiedenen Aggregatzustände (siehe S. 31) schliessen die theoretische Erklärung [1]) der Möglichkeit des Bestehens von Molekülverbindungen in Gasform in sich. Gemäss denselben wird ein Körper in den Gaszustand übergehen, wenn durch Temperaturerhöhung die lebendige Kraft der Molekularbewegung so gross geworden ist, dass sie die Anziehung eines Moleküls durch sämmtliche übrige Moleküle zu überwinden vermag. Es wird ferner dieser Uebergang in Gasform dann stets ohne Zersetzung stattfinden, wenn die der Molekularbewegung entsprechende lebendige

[1]) Alex. Naumann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 347.

Kraft der Bewegungen der Molekülbestandtheile nicht ausreicht, um die Anziehung der Bestandtheile zu überwinden. Es steht aber der Vorstellung durchaus nichts entgegen, dass bei bestimmten Temperaturen auch für eine Molekülverbindung die lebendige Kraft der zusammengesetzten Moleküle gross genug sein kann, um die Anziehung jedes einzelnen derselben durch alle übrigen zu überwinden, ohne dass deshalb die lebendige Kraft der Bewegungen der Bestandtheile ausreicht, um das Molekül in die es zusammensetzenden Einzelmoleküle zu zerlegen. Es kann daher auch für eine Molekülverbindung die Temperatur des Uebergangs in Gasform niedriger liegen als die Zersetzungstemperatur.

Molekülverbindungen nach veränderlichen Verhältnissen entstehen, indem sich gleichartige oder ungleichartige Moleküle in Folge ihres Bewegungszustandes und meistens unter Mitwirkung der zwischen ihnen bestehenden Anziehungen gleichmässig in gewissen von den gegebenen Umständen abhängigen mittleren Entfernungen vertheilen. Alle Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen sind Molekülverbindungen. Es gehören hierher die Lösungen, Mischungen, Absorptionen. Eine Lösung von Salz in Wasser, eine Mischung von Alkohol und Wasser, eine Absorption von Kohlensäure in Wasser sind Molekülverbindungen nach veränderlichen Verhältnissen. Wie eine Mischung von Alkohol und Wasser ist folgerichtig auch eine Mischung von Wasser und Wasser, überhaupt jeder Einzelkörper, insofern er immer als ein Aggregat von Molekülen erscheint, als Molekülverbindung zu betrachten. Es erstreckt sich dies auch auf die gasförmigen Körper, da bei allen unvollkommenen Gasen die mittlere Entfernung der Moleküle, welche unter alleinigem Einflusse des Bewegungszustandes der Moleküle bei gegebenen äusseren Umständen sich herstellen würde, durch die Molekularanziehung verringert wird. Der vollkommene Gaszustand stellt dann den Grenzzustand dar, für welchen die Wirkung der Molekularanziehung verschwindend klein geworden ist.

Die Betrachtung der Zusammensetzung von Verbindungen nach festen Verhältnissen, seien sie Atomverbindungen oder Molekülverbindungen, kann sich stets auf ein einziges Molekül der betreffenden Verbindung beschränken. Bei Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen kann von einer die Verbindung bezeichnenden kleinsten Menge nicht die Rede sein. Oder mit anderen Worten: man kann von einem Molekül einer Verbindung nach festen Verhältnissen, von einem Molekül Salzsäure, HCl, von einem Molekül Zinnchloridhydrat, $SnCl_4 + 5\,H_2O$, sprechen, aber nicht von einem Molekül einer Mischung von Alkohol und Wasser. Wenn trotzdem hin und wieder von einem Molekül, z. B. einer Salzlösung, geredet wird, so ist dies nur eine abgekürzte Bezeichnung für diejenige Menge der Lösung, welche ein Molekül Salz enthält.

Nach S. 31 ist jede Flüssigkeit zu betrachten als ein Aggregat von Molekülen, für welche zwar die Anziehung zweier einzelnen benachbarten

Moleküle, aber nicht die Gesammtanziehung aller übrigen Moleküle zu einem einzelnen in Folge der lebendigen Kraft der Molekularbewegung überwunden wird. Sind die betreffenden Moleküle ungleichartig, so nennt man die Flüssigkeit eine Lösung. Je nachdem aber Bestandtheile einer Lösung unter den gegebenen Verhältnissen für sich dem festen, flüssigen oder gasförmigen Zustande angehören würden, unterscheidet man Lösungen im engeren Sinne, Mischungen und Absorptionen [1]).

Lösungen von Gasen oder Absorptionen. — Man denke sich ein Gas in Berührung mit einer Flüssigkeit, zunächst unter der Annahme, dass die Anziehung der Flüssigkeitsmoleküle zu den Gasmolekülen gegenüber den Wirkungen der lebendigen Kraft der Moleküle verschwinde. Es stossen die Gasmoleküle in ihrer geradlinigen Bewegung auf die Oberfläche der Flüssigkeit. Ist nun die lebendige Kraft derselben hinreichend gross, so dringen sie in letztere ein, indem sie theilweise die Zwischenräume zwischen den Flüssigkeitsmolekülen ausfüllen, theilweise diese selbst aus einander schieben, wodurch Volumveränderung der Flüssigkeitsmasse eintritt. Indem sich der Flüssigkeitsraum mehr und mehr mit sich bewegenden Gasmolekülen füllt, gelangen einzelne derselben wieder an die Flüssigkeitsoberfläche und kehren in den mit Gas erfüllten Raum zurück. Sättigung ist eingetreten, wenn in der Zeiteinheit durchschnittlich ebensoviel Gasmoleküle in die Flüssigkeit eintreten, wie von derselben ausgesandt werden.

Je mehr Moleküle derselben Art nun in einer gewissen Zeit auf die Flüssigkeitsoberfläche stossen, d. h. nach S. 37 je grösser der Druck des betreffenden Gases ist, um so grösser wird die Anzahl der in die Flüssigkeit eindringenden Moleküle sein. Es ist also für Gase, deren Moleküle von den Flüssigkeitsmolekülen nicht merklich angezogen werden, die absorbirte Menge dem Drucke, welchen das betreffende Gas für sich ausübt, dem sogenannten Partialdruck, proportional. Diese einfache Regelmässigkeit wird als das Henry-Dalton'sche Gesetz bezeichnet.

Es dringen nun die Moleküle verschiedener Körper nicht gleich leicht ein, sondern je nach der Grösse und der relativen Form der Gasmoleküle selbst und der Molekularzwischenräume der Flüssigkeiten mit verschiedener Leichtigkeit. Daher ist die Absorbirbarkeit desselben Gases durch verschiedene Flüssigkeiten und verschiedener Gase durch dieselbe Flüssigkeit unter sonst gleichen Umständen verschieden. Auch

[1]) Die nachfolgende Darlegung ist grossentheils eine mit Hinweisungen auf betreffende Thatsachen versehene, fast wörtliche Wiedergabe von L. Dossios, „Zur Theorie der Lösungen", Vierteljahrsschrift der Zürcherischen Naturforschenden Gesellschaft, **13**, 1 bis 21; Jahresber. für Chemie f. 1867, 92 bis 95. Wenn diese Theorie mitunter auch im Einzelnen noch feiner auszuarbeiten ist und manchen Thatsachen noch eingehender Rechnung zu tragen hat, so ist doch anzuerkennen, dass sie sich im Allgemeinen den vorliegenden Thatsachen ungezwungen anpasst.

ändert sich die Absorbirbarkeit eines Gases durch eine Flüssigkeit, wenn letztere durch Auflösen einer dritten festen oder flüssigen Substanz ihre Beschaffenheit ändert. Wenn für sehr hohen Druck ein Gas, z. B. die Kohlensäure, in geringerem Grade absorbirt wird, als man nach dem für niederen Druck geltenden Henry-Dalton'schen Gesetz erwarten sollte, so mag dies darin seinen Grund haben, dass die ursprüngliche, die Absorbirbarkeit mitbedingende Beschaffenheit der Flüssigkeit um so mehr geändert wird, je mehr von einem Gase schon absorbirt ist.

Ist die Anziehung der Gasmoleküle zu den Flüssigkeitsmolekülen beträchtlich, so müssen grössere Mengen des Gases absorbirt werden, wie von Ammoniak, Chlorwasserstoff, schwefliger Säure u. s. w. durch Wasser, und die Absorption folgt nicht dem Henry-Dalton'schen Gesetze. Je höher aber die Temperatur wird, je mehr sich die Wirkungen der wachsenden lebendigen Kraft der Molekularbewegungen gegenüber den Molekularanziehungen geltend machen, um so mehr nähert sich die Absorption dem erwähnten Gesetze. Für schweflige Säure stimmen die gefundenen Zahlen annähernd schon bei 50^0, für Ammoniak etwa bei 100^0 mit demselben überein.

Lösungen von Flüssigkeiten oder Flüssigkeitsmischungen. — Man denke sich zwei Flüssigkeiten A und B über einander geschichtet, zunächst unter der Annahme, die Anziehung der Moleküle A zu den Molekülen B vermöge an und für sich die Anziehung der Moleküle A unter sich und der Moleküle B unter sich zu überwinden. Es werden sich dann in Folge der überwiegenden Anziehung der ungleichartigen Moleküle die beiden Flüssigkeiten vollständig vermischen, in welchem Mengenverhältnisse dieselben auch vorhanden sind. Es sind also zwei Flüssigkeiten in jedem Verhältnisse mischbar, wenn die Anziehung der ungleichartigen Moleküle die Anziehungen der gleichartigen zu überwinden vermag. Hierher gehören demnach die Mischungen von Wasser und Alkohol, von Alkohol und Aether u. s. w.

Ist dagegen die Anziehung der Moleküle A zu den Molekülen B nicht im Stande, die Anziehung der Moleküle A zu A und B zu B zu überwinden, so würde durch die Anziehung allein eine Entfernung gleichartiger Moleküle von einander und eine Annäherung der ungleichartigen nicht stattfinden können, wenn nicht die Bewegungszustände der Moleküle hier in Mitwirkung kämen. Denkt man sich nämlich ein Molekül A an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten, so kann es vorkommen, dass seine Bewegung in die Richtung von A nach B fällt. Ist nun die Wirkung seiner Bewegung vermehrt um die Anziehung der Moleküle A zu den Molekülen B im Stande, die Anziehungen der Moleküle A unter sich und der Moleküle B unter sich zu überwinden, so entfernt sich das betreffende Molekül von A nach B. Ebenso geschieht es mit anderen Molekülen A. Diese in B befindlichen Moleküle A bewegen sich nun zwischen den Molekülen B. In ihrer Bewegung aber kommen wieder einzelne davon an die Grenze der beiden Flüssigkeitsschichten zurück

und werden nun im Allgemeinen von den Molekülen A festgehalten. Es wird schliesslich ein Punkt eintreten, wo ebensoviel Moleküle A nach B sich hinbewegen, als von B nach A zurückkommen, dann ist die Flüssigkeit B mit Molekülen A gesättigt. Auf dieselbe Weise wird die Flüssigkeit A mit Molekülen B sich sättigen. Die Flüssigkeiten sind also unter den vorausgesetzten Bedingungen nicht in jedem Verhältnisse mischbar. Zugleich ergiebt sich aus vorstehenden Betrachtungen, dass die Löslichkeit einer Flüssigkeit in einer anderen mit der lebendigen Kraft der Molekularbewegung, d. h. mit der Temperatur zunehmen muss. Denn da in dem vorausgesetzten Falle, dass die Anziehung der ungleichartigen Moleküle für sich kleiner ist als die Summe der Anziehungen der gleichartigen, die Bewegung der Moleküle die gegenseitige Löslichkeit der Flüssigkeit bedingt, so muss mit der Ursache, mit der lebendigen Kraft der Molekularbewegung, auch die Wirkung, die gegenseitige Löslichkeit, zunehmen.

Lösungen fester Körper. Bezüglich der Lösungen fester Körper im Vergleich mit derjenigen von Flüssigkeiten besteht der Unterschied, dass die Anziehung der Moleküle des festen Körpers zu einander gross ist, da sie durch die lebendige Kraft der Moleküle nicht überwunden wird (vgl. S. 31). Es kann daher eine Lösung in jedem Verhältnisse nicht eintreten. Es sei nämlich die Anziehung zwischen den Molekülen eines festen Körpers A und einer Flüssigkeit B gleich ab; aa und bb seien die Anziehungen zwischen den Molekülen A und B je unter sich; so würde, selbst in dem Falle, dass die Anziehung ab die Anziehungen aa und bb überwöge, die Anziehung ab in Folge der lebendigen Kraft der Bewegungen nicht überwunden werden können, da nicht einmal die kleinere aa durch dieselbe überwunden wird, wie der feste Zustand des Körpers A bezeugt. Eine Verbindung von Molekülen A und B könnte demnach nur eine feste sein.

Für die Lösungen der festen Körper wird also ein Sättigungspunkt eintreten. Dieser wird erreicht, wenn unter Mitwirkung der Bewegungszustände, ähnlich wie für nicht in jedem Verhältnisse mischbare Flüssigkeiten gezeigt wurde, in der Zeiteinheit durchschnittlich ebensoviel Moleküle des festen Körpers von ihren gleichartigen Molekülen sich loslösen, als durch Zusammentreffen wieder mit einander fest verbunden werden.

Zugleich ersieht man, dass die Löslichkeit auch eines festen Körpers mit der lebendigen Kraft der Molekularbewegung, d. h. mit steigender Temperatur sich steigern muss. Dies ist auch im Allgemeinen der Fall. Für die Ausnahmen hat man auf Thatsachen gestützt angenommen, dass bei höherer Temperatur nicht mehr derselbe Körper in Lösung ist, wie bei niedrigerer, sondern bei niedrigerer ein Hydrat und bei höherer ein wasserärmeres Hydrat oder die wasserfreie Substanz. Man kann sich über den Grund dieser auf der Bildung verschiedener Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen beruhenden scheinbaren Unregelmässig-

keiten, welche sich auch auf die unten zu betrachtenden Wärmewirkungen beim Lösen erstrecken, folgende nähere Vorstellung machen.

Man denke sich ein Aggregat von Molekülen eines festen und eines flüssigen Körpers in genügend hoher Temperatur, so dass die Moleküle nicht an ihren Nachbarmolekülen festhängen, sondern sämmtlich sich bewegen können, also eine Lösung. Stellt man sich dann vor, dass dieselbe allmählich abgekühlt wird, so folgen dann bei einer gesättigten Lösung, indem die lebendige Kraft der Molekularbewegung, die Bedingung der Lösung abnimmt, die Moleküle des festen Körpers der gegenseitigen Anziehung, derselbe krystallisirt theilweise aus. So scheidet eine gesättigte Lösung von Kaliumnitrat mit sinkender Temperatur wasserfreies Salz, KNO_3, in grösserer Menge ab, entsprechend der mit der Temperatur sich stark ändernden Löslichkeit. Eine gesättigte Lösung von Natriumchlorid, dessen Löslichkeit nur wenig mit der Temperatur steigt, giebt beim Abkühlen auch verhältnissmässig wenig wasserfreies Salz, $NaCl$, ab. Es kommt aber auch die gegenseitige Anziehung der Moleküle des festen zu den benachbarten Molekülen des flüssigen Körpers in Betracht. Ist nun die lebendige Kraft der Molekularbewegungen nicht mehr so gross, um diese Anziehung überwinden zu können, so verbinden sich zwei ungleichartige Moleküle zu einer Molekülverbindung nach festen Verhältnissen. Die Moleküle dieser Molekülverbindung äussern wiederum andere Anziehungen als die Moleküle des festen Körpers für sich. Sie können deshalb entweder in Lösung bleiben oder bei überwiegender gegenseitiger Anziehung sich in krystallinischem Zustande abscheiden. Das aus einer gesättigten Lösung von Natriumchlorid von -7^0 bis -22^0 sich ausscheidende Salz ist nicht mehr wasserfrei, sondern eine Molekülverbindung von Natriumchlorid und Wasser von der Zusammensetzung $NaCl, 2H_2O$ in perlmutterglänzenden Schuppen. Es kann auch der Fall eintreten, dass schon wasserhaltige Moleküle bei weiter sinkender Temperatur noch mehr Flüssigkeitsmoleküle anziehen und mit sich vereinigen, wodurch Verbindungen mit verschiedenen Mengen von Krystallwasser entstehen. So scheiden sich bei -23^0 aus einer Kochsalzlösung strahlige, aus Nadeln bestehende Massen von der Zusammensetzung $NaCl, 10H_2O$ aus, welche beim Erwärmen wieder bei dieser Temperatur schmelzen. Verbindungen, wie die letztere, welche nur unter 0^0 bestehen und neben einer bestimmten Krystallform auch einen bestimmten Schmelz- und Erstarrungspunkt besitzen, hat man als Kryohydrate[1]) bezeichnet. Eine verdünnte Kochsalzlösung scheidet bis zu -22^0 Eis aus und dann bei -23^0 das Kryohydrat, $NaCl, 10H_2O$. Ferner z. B. setzt eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul bei Temperaturen gegen 100^0 Krystalle ab, welche nach festem Verhältnisse auf ein Molekül wasserfreies schwefelsaures Manganoxydul,

[1]) Fr. Guthrie, Phil. Mag. (4) **49**, 1 bis 20, 206 bis 218, 266 bis 276; Jahresber. für Chemie f. 1874, 41; f. 1875, 66.

$MnSO_4$, 3 Moleküle Wasser enthalten; bei niedrigerer Temperatur, bei 20° bis 40°, monoklinische Krystalle, welche auf 1 Molekül wasserfreies schwefelsaures Manganoxydul 4 Moleküle Wasser enthalten; bei 7° bis 20° triklinische Krystalle von der Form des Kupfervitriols, in welchem sich auf 1 Molekül wasserfreies Salz 5 Moleküle Wasser finden; und endlich unter 6° monoklinische Krystalle von der Form des Eisenvitriols, welche auf 1 Molekül wasserfreies Salz 7 Moleküle Wasser enthalten.

Erhitzt man Lösungen krystallwasserhaltiger Moleküle, so spalten diese zusammengesetzteren Moleküle sich wieder, sobald die lebendige Kraft der Bewegungen der in ihnen enthaltenen einfacheren Moleküle die gegenseitige Anziehung zu überwinden vermag. Diese Spaltung erfolgt nicht auf einmal, so dass bei einer gewissen Temperatur sämmtliche Moleküle des festen Körpers mit Krystallwasser verbunden sind und bei der nächst höheren sämmtliche krystallwasserfrei werden; sondern zunächst werden nur diejenigen Moleküle sich spalten, welche das Maximum der lebendigen Kraft, wobei ihre Verbindung gerade noch bestehen kann, schon überschreiten. Die dadurch entstehenden krystallwasserfreien beziehungsweise krystallwasserärmeren Moleküle werden sich wieder bei Abnahme ihrer lebendigen Kraft mit Wasser verbinden. Für jede Temperatur tritt der Gleichgewichtspunkt ein, wenn durchschnittlich in der Zeiteinheit sich ebensoviel Moleküle mit Wasser zu einer Molekülverbindung nach festen Verhältnissen vereinigen als getrennt werden. Je grösser die lebendige Kraft, je höher die Temperatur ist, desto mehr ist die Anziehung überwunden. Es ergiebt sich also eine allmähliche Entwässerung, woraus folgt, dass auch die durch sie bewirkte Löslichkeitsänderung nicht sprungweise, sondern allmählich stattfinden muss. So z. B. fängt in einer Glaubersalzlösung die Spaltung der krystallwasserhaltigen Moleküle bei etwa 33° an und von diesem Punkt aufwärts nimmt auch die Löslichkeit allmählich ab (siehe auch Kapitel XVI: „Dissociation von und in Lösungen“).

XII. Zersetzung von Gasen durch Wärme; Dissociation.

1. Zersetzungstemperatur.

In der zersetzenden Wirkung der Wärme auf gasförmige Verbindungen sind die einfachsten Beziehungen gegeben, welche zwischen Wärme und chemischen Vorgängen statthaben können. Denn einmal handelt es sich hier um Körper in demjenigen Aggregatzustande, über dessen Wesen man nach vorausgegangenen Betrachtungen und Entwickelungen die eingehendsten Vorstellungen besitzt. Zum anderen findet

die zu betrachtende Zersetzung ohne Mitwirkung anderer Körper durch Wärme allein statt, wird also nur durch die Veränderung der Bewegungszustände der Atome des Moleküls zu Stande gebracht.

Bei gleichbleibender Temperatur eines Gases zeigt die lebendige Kraft der einzelnen Moleküle die mannigfaltigsten Schwankungen und nur die mittlere lebendige Kraft derselben ist fortwährend gleich gross. Ebenso ist aber auch die Bewegung der Bestandtheile verschiedener Moleküle in Folge der Zusammenstösse und der Stösse gegen die Wände nicht gleich gross. Nur die mittlere lebendige Kraft dieser Bewegung bleibt bei ungeänderter Temperatur des Gases ungeändert und nach S. 72 ff. in constantem für jedes Gas bestimmten Verhältnisse zur mittleren lebendigen Kraft der geradlinig fortschreitenden Molekularbewegung. Es bilden für ein bestimmtes Gas die mittlere lebendige Kraft der Molekularbewegungen und die mittlere lebendige Kraft der Atombewegungen bestimmte sich zur Einheit ergänzende Bruchtheile der ganzen lebendigen Kraft, seiner gesammten kinetischen Energie. Die absolute Temperatur ist auch der ganzen im Gase vorhandenen, sich in Molekular- und Atombewegungen darstellenden lebendigen Kraft proportional [1]).

Es drückt Dasjenige, was wir Temperatur nennen, die dem Bewegungszustande der Moleküle entsprechende mittlere lebendige Kraft aus und bezeichnet zugleich den mittleren Bewegungszustand der Atome, da die lebendige Kraft der Atombewegungen zu derjenigen der Molekularbewegungen in einem constanten Verhältnisse steht. Zum Unterschied von dieser Mitteltemperatur möge die der lebendigen Kraft der augenblicklichen Bewegung eines einzelnen Moleküls entsprechende Temperatur Molekültemperatur heissen, die der lebendigen Kraft der Bewegungen der einzelnen Bestandtheile des Moleküls innerhalb der Sphäre des letzteren entsprechende Temperatur sei durch Atomtemperatur bezeichnet. Befänden sich einerseits alle Moleküle unter einander und andererseits die Atome aller Moleküle in gleichen, d. h. gleiche lebendige Kraft darstellenden Bewegungszuständen, so wären sowohl die Molekültemperaturen, als auch alle Atomtemperaturen gleich der Mitteltemperatur. In Wirklichkeit sind aber in Folge des Anstossens der Moleküle die Temperaturen der einzelnen Moleküle unter sich und diejenigen der Atome verschiedener Moleküle unter einander verschieden; beide schwanken bis zu merklich weiteren oder engeren Grenzen um die Mitteltemperatur, so dass diese einerseits das Mittel der Molekültemperaturen und andererseits dasjenige der Atomtemperaturen ausdrückt.

Wird eine gasförmige Verbindung erwärmt, so nimmt proportional der absoluten Temperatur sowohl die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle als auch die lebendige Kraft der Bewegungen

[1]) R. Clausius, Pogg. Ann. 1857, **100**, 372; 1862, **115**, 52; L. Pfaundler, Pogg. Ann. 1867, **131**, 60; Alex. Naumann, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1867, Suppl. 5, 354.

der Bestandtheile innerhalb des Moleküls zu. Ist nun letztere so gross geworden, dass in Folge derselben die gegenseitige Anziehung der Atome oder Atomgruppen überwunden wird, so tritt Zersetzung des Moleküls ein.

Die Zersetzungstemperatur ist also diejenige Atomtemperatur, welche gerade denjenigen Bewegungszustand der Bestandtheile des Moleküls ausdrückt, bei welchem das in Folge der Atomschwingungen herrschende Streben, zu zerfallen, und der in der gegenseitigen Anziehung der Atome liegende Widerstand gegen Zersetzung gerade im Gleichgewicht stehen. Beim Ueberschreiten derselben tritt ein Zerfallen des Moleküls in solche Bestandtheile ein, welchen bei den geänderten Verhältnissen die Fähigkeit als Moleküle zu bestehen zukommt. Es ergiebt sich hieraus, dass die Zersetzungstemperatur eines gasförmigen Körpers ein ganz bestimmter Temperaturpunkt ist.

Nach S. 38 u. 108 angestellten Betrachtungen über Molekular- und Atomtemperaturen eines Gases im Ganzen und seiner einzelnen Moleküle ergiebt sich als die einfachste und wahrscheinlichste Voraussetzung, dass bei jeder Mitteltemperatur gleiche Abweichungen in den Atomtemperaturen einerseits nach oben, andererseits nach unten für eine gleiche Anzahl von Molekülen statthaben. Ist nun diese Mitteltemperatur gleich der Zersetzungstemperatur, so werden gleich viel Moleküle in ihren Atomtemperaturen nach oben wie nach unten ausweichen; die einen sind zerfallen, die anderen unzersetzt. Die Anzahl der zersetzten Moleküle wird also bei der Zersetzungstemperatur die Hälfte der ursprünglich vorhandenen sein. Es ist die Zersetzungstemperatur eines Gases die Mitteltemperatur der halbvollendeten Zersetzung, d. h. diejenige Temperatur, bei welcher die Zersetzung 50 Proc. beträgt.

2. Zersetzungsgang.

Aus Vorstehendem erhellt schon, dass die Zersetzung einer gasförmigen Verbindung keineswegs eine bei einer bestimmten Mitteltemperatur beginnende und bei derselben Temperatur sich auch vollendende ist. Die Zersetzung wird vielmehr schon unterhalb der Zersetzungstemperatur beginnen, wenn bei der herrschenden Mitteltemperatur einzelne Moleküle in ihren Atomtemperaturen gerade noch über die Zersetzungstemperatur hinausragen. Steigt die Temperatur, so nimmt die Zahl der Moleküle, welche in ihren Atomtemperaturen die Zersetzungstemperatur überschreiten, zu, bis, wie vorhin gezeigt wurde, bei der Zersetzungstemperatur als Mitteltemperatur die Zahl dieser Moleküle die Hälfte der ursprünglich vorhandenen beträgt. Erhebt sich die Mitteltemperatur allmählich über die Zersetzungstemperatur hinaus, so wird die Zersetzung so lange noch nicht vollständig sein, als noch Moleküle in ihren Atomtemperaturen

unter die Zersetzungstemperatur herunterragen. Die Zahl dieser wird aber mit steigender Mitteltemperatur immer geringer werden, bis endlich die Zersetzung eine vollständige ist, wenn keine Moleküle mehr bis unter die Zersetzungstemperatur in ihren Atomtemperaturen herunterreichen.

Die Zersetzung gasförmiger Körper durch Temperaturerhöhung muss also eine unterhalb der Zersetzungstemperatur als Mitteltemperatur beginnende, bei steigender Temperatur zunehmende und erst oberhalb der Zersetzungstemperatur sich vollendende sein. Oder um eine übliche Ausdrucksweise zu gebrauchen, die gasförmigen Körper müssen beim Zersetzen durch Temperaturerhöhung die Erscheinung der Dissociation[1], d. h. einer theilweisen, bei steigender Temperatur zunehmenden Zersetzung zeigen.

Was nun die Temperaturen des Beginns und der Vollendung der Dissociation anlangt, so ist möglicherweise für einzelne Moleküle die Schwankung in den Atomtemperaturen eine sehr grosse und mithin der Abstand der Anfangstemperatur der Dissociation von der Endtemperatur der Dissociation oder der ganze Temperaturumfang der Dissociation ein sehr grosser. Hier soll jedoch immer nur von dem merkbaren Temperaturumfang der Dissociation die Rede sein, welcher sich nach den gegenwärtigen experimentellen Hilfsmitteln, wie nachher erörtert werden wird, von dem durch Dampfdichtebestimmungen nachweisbaren Beginn der Zersetzung bis zu der gleicherweise nachweisbaren Vollendung derselben erstreckt.

In welcher Weise nun innerhalb der Temperaturgrenzen der Dissociation der Vorgang der theilweisen, bei steigender Temperatur zunehmenden, für jede Temperatur einen gewissen Bruchtheil betragenden Zersetzung zu denken ist, mag die wörtliche Wiedergabe der ursprünglichen Erklärung[2]) lehren:

„So lange die Verbindung noch gar nicht zersetzt ist, haben alle Moleküle die Zusammensetzung *AB*. Sie bewegen sich geradlinig fort. Ausserdem bewegen sich die Bestandtheile dieser Moleküle gegen einander. Diese Bewegung der Bestandtheile ist aber, so wenig wie die geradlinige, nicht bei allen Molekülen gleich gross; denn wäre sie es auch in einem gegebenen Momente, so könnte sie es in Folge der Zusammenstösse und der Stösse an die Wände nicht bleiben. Nur die mittlere lebendige Kraft dieser Bewegung bleibt bei ungeänderter Temperatur gleich gross und in bestimmtem Verhältnisse zur lebendigen Kraft der geradlinigen Bewegung der Moleküle. In den einzelnen Molekülen muss sie aber bald grösser, bald kleiner sein. Wird nun die Temperatur erhöht, so steigt die lebendige Kraft beider Bewegungen. Es kann daher kommen, dass die Stei-

[1]) Dieser Ausdruck stammt von H. Deville, nach A. Würtz, Compt. rend. 1857, **45**, 857.

[2]) L. Pfaundler, Pogg. Ann. 1867, **131**, 60; im Ausz. Jahresber. für Chemie f. 1867, 82.

gerung der inneren Bewegung bei jenen Molekülen, bei denen sie im Momente schon sehr gross ist, so gross wird, dass sie zu einer vollständigen Trennung der Bestandtheile *A* und *B* führt. Diese Trennung kann unmöglich alle Moleküle zugleich ergreifen, sondern muss bei jenen zuerst eintreten, bei denen die innere Bewegung grösser ist als bei den übrigen. Diese getrennten Bestandtheile, welche nun selbst freie Moleküle geworden sind, folgen von nun an ebenfalls der geradlinigen Bewegung. Inzwischen hat eine neue Anzahl bisher unzersetzter Moleküle jenes Maximum innerer Bewegung erreicht, in Folge deren sie zerfallen. Dies wird in gleichen Zeiten eine gleiche Anzahl treffen und die Menge der gespaltenen Moleküle fortwährend vermehren. Diese werden sich aber zum Theil wieder begegnen. Nicht alle sich begegnenden gespaltenen Moleküle können sich wieder vereinigen, sondern nur solche, deren Bewegungszustände derartig sind, dass aus diesen bei der Vereinigung zur ursprünglichen Verbindung keine grössere Bewegung der Bestandtheile resultirt, als jene ist, bei der sie sich trennen mussten. Bei einer bestimmten constanten Temperatur muss folglich die Vermehrung der freien Theilmoleküle so lange fortschreiten, bis die Zahl der sich binnen eines Zeitraums wieder vereinigenden Moleküle so gross geworden ist, als die Zahl der in derselben Zeit durch Spaltung entstandenen. Von diesem Zeitpunkt an herrscht dann Gleichgewicht zwischen den Zersetzungen und Verbindungen, so lange die Temperatur sich nicht ändert. Steigt diese aber, so muss die Anzahl der sich spaltenden Moleküle grösser, zugleich die der sich wieder vereinigenden Moleküle zunächst kleiner werden. Das Gleichgewicht kann erst dann wieder hergestellt sein, wenn die Anzahl der im freien Zustande befindlichen Moleküle *A* und *B* so gross geworden ist, dass sich wiederum ebenso viele verbinden, als sich zersetzen. Steigt die Temperatur immer höher, so muss endlich ein Zeitpunkt kommen, wo alle Moleküle sich zersetzen, ohne sich wieder verbinden zu können. In diesem Momente endet die Periode der Dissociation mit dem Eintritt der vollständigen Zersetzung.“

Der Verlauf der Zersetzung innerhalb der Temperaturgrenzen der Dissociation lässt sich von theoretischen Gesichtspunkten aus noch etwas näher bestimmen und es steht das Ergebniss der folgenden Betrachtungen mit den bis jetzt vorliegenden Versuchsresultaten in befriedigender Uebereinstimmung, wie die Vergleichung lehren wird. Vorhin schon wurde es als die einfachste und wahrscheinlichste Voraussetzung bezeichnet, dass bei einer bestimmten Mitteltemperatur eines Gases die Abweichung der Atomtemperaturen nach oben wie nach unten eine gleiche Anzahl von Molekülen betrifft. Es bietet sich ferner bezüglich der Schwankungen der Atomtemperaturen um die Mitteltemperatur als naheliegende, auch mit anderweitigen Erscheinungen im Einklang stehende und von weiteren besonderen Voraussetzungen sich fernhaltende Annahme die, dass geringere Abweichungen in den Atomtemperaturen von einer Mitteltemperatur einer grösseren Anzahl von Molekülen, und grössere Ab-

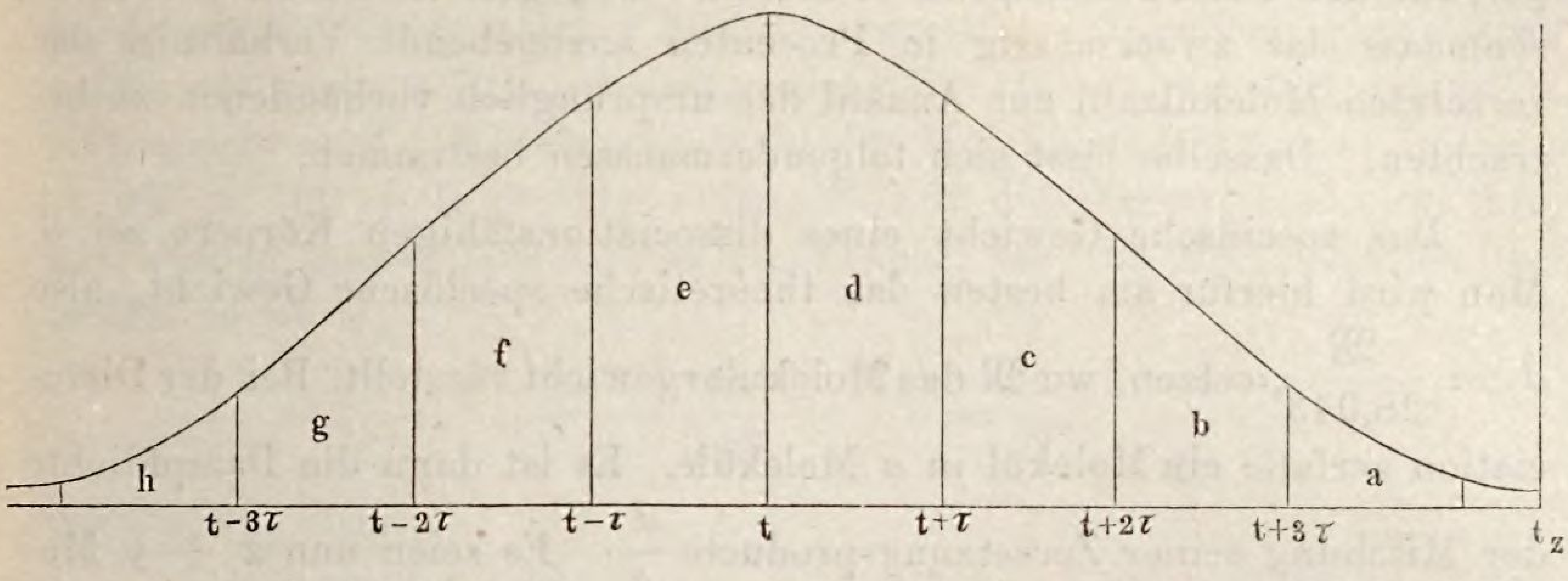
weichungen einer geringeren Anzahl von Molekülen zukommen. Man denke sich nun ein Gas, welchem als Mitteltemperatur die Anfangstemperatur der Dissociation zukommt. Es werden dann nur wenige Moleküle in den Atomtemperaturen gerade an die Zersetzungstemperatur heranreichen. Wird die Mitteltemperatur jetzt um n^0 erhöht, so wird, da die Atomtemperaturen aller Moleküle durchgehends höher wurden, eine gewisse Anzahl von Molekülen in den Atomtemperaturen die Zersetzungstemperatur überschreiten, zersetzt werden. Bei einer abermaligen Temperaturerhöhung um n^0 wird wiederum eine weitere Anzahl von Molekülen in den Atomtemperaturen die Zersetzungstemperatur überschreiten, ebenfalls zersetzt werden. Da aber das jetzige Temperaturintervall von n^0 der Zersetzungstemperatur näher liegt, als das unmittelbar vorhergehende, und da kleinere Abweichungen der Atomtemperaturen von der jeweiligen Mitteltemperatur einer grösseren Anzahl von Molekülen zukommen, so muss bei der zweiten Temperaturerhöhung von n^0 eine grössere Anzahl von Molekülen in den Atomtemperaturen die Zersetzungstemperatur überschritten haben, als bei der ersten. Für gleiche Temperaturerhöhung nehmen also die Zuwachse der Zersetzung zu und zwar, da die Mitteltemperatur der Zersetzungstemperatur immer näher kommt, so lange, bis letztere von der ersteren erreicht ist. Dann hat die Zersetzung 50 Proc. der ursprünglichen Verbindung ergriffen. Von jetzt ab entfernt sich aber bei weiterer Temperaturerhöhung die Mitteltemperatur immer mehr von der Zersetzungstemperatur. Es wird deshalb für gleiche Temperaturerhebungen eine immer geringere Anzahl von Molekülen in den Atomtemperaturen die Zersetzungstemperatur nach oben überschreiten und fernerhin zersetzt werden, bis endlich, wenn die Mitteltemperatur die Endtemperatur der Dissociation erreicht hat, sämmtliche Moleküle die Zersetzungstemperatur überschritten haben, die Zersetzung vollendet ist. Für gleiche Temperaturerhöhungen nehmen mithin die Zersetzungszuwachse von der Temperatur des Beginns der Dissociation an bis zur Zersetzungstemperatur, d. i. bis zur halbvollendeten Zersetzung, fortwährend zu und von der Zersetzungstemperatur an bis zur Temperatur der Vollendung der Dissociation fortwährend ab[1]).

Die Richtigkeit dieses Gesetzes lässt sich leicht durch eine graphische Darstellung veranschaulichen, indem man die Temperaturen $t_{-3\tau}, t_{-2\tau}, t_{-\tau}, t, t_{+\tau}, t_{+2\tau}, t_{+3\tau}$ als Abscissen, die relative Zahl der eine gewisse Atomtemperatur besitzenden Moleküle als zu beiden Seiten der Mitteltemperatur t abnehmende Ordinaten aufträgt, deren Endpunkte man verbindet. Es stellt dann das ganze, zwischen dieser Verbindungscurve und dem zugehörigen Theil der Abscissenlinie begriffene Flächenstück die Zahl der vorhandenen Moleküle dar. Rückt man das ganze System an eine im Punkte der Zersetzungstemperatur t_z errichtete Senk-

1) Alex. Naumann, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1867, Suppl. 5, 366.

rechte und dann zur Bezeichnung gleicher Temperaturerhebungen nach und nach um stets gleiche Abcissenstücke über dieselbe hinaus, so er-

Fig. 2.



giebt sich durch Vergleichung der jedesmal jenseits der Senkrechten rückenden Flächenstücke *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, *g*, *h* das obige Gesetz [1]) (Fig. 2).

3. Berechnung des Dissociationsgrades.

Vorstehende Ergebnisse der Speculation sollen nun mit Versuchsresultaten verglichen werden. Es lässt sich die Dissociation gasförmiger Verbindungen durch Dampfdichtebestimmungen nachweisen und in ihrem Verlauf verfolgen. Bei der Zersetzung zerfällt nämlich ein Molekül in zwei oder mehrere, allgemein in n Moleküle. Da nun in demselben Raum unter denselben Umständen stets eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten ist, so ist der von den Zersetzungsproducten eingenommene Raum im Vergleich zu dem von der ursprünglichen Verbindung eingenommenen Raum ein nfacher. Die Dampfdichte, welche die unzersetzte Verbindung zeigt, wird also, sobald die Zersetzung beginnt, abnehmen und zwar bei steigender Temperatur, mit welcher die Zersetzung wächst, immer mehr, bis sie bei vollendeter Zersetzung nur noch $\frac{1}{n}$ der ursprünglichen Dichte beträgt.

Es lässt sich leicht eine Formel ableiten, nach welcher sich aus dem theoretischen specifischen Gewicht eines dissociationsfähigen Gases, aus der Zahl der Moleküle, in welche ein Molekül der ursprünglichen Verbindung sich spaltet, und aus der beobachteten Dampfdichte der Betrag der Zer-

[1]) Diese graphische Darstellung wurde von Alex. Naumann, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1867, Suppl. 5, 366, angedeutet. A. Horstmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1868, 210, hat darauf hingewiesen, dass die entsprechende Curve die sogenannte Wahrscheinlichkeitscurve sei.

setzung, d. h. die zersetzte Menge, berechnet. Die specifischen Gewichte der entstehenden Gasmischungen sind nämlich keine unmittelbar vergleichbaren Ausdrücke für die Grösse der Dissociation gasförmiger Körper, für den Dissociationsgrad derselben. Dagegen ist als solches Grössenmaass das zweckmässig in Procenten anzugebende Verhältniss der zersetzten Molekülzahl zur Anzahl der ursprünglich vorhandenen zu betrachten. Dasselbe lässt sich folgendermaassen bestimmen.

Das specifische Gewicht eines dissociationsfähigen Körpers sei d. Man wird hierfür am besten das theoretische specifische Gewicht, also $d = \frac{\mathfrak{M}}{28{,}943}$, setzen, wo $\mathfrak{M}$ das Molekulargewicht vorstellt. Bei der Dissociation zerfalle ein Molekül in a Moleküle. Es ist dann die Dampfdichte der Mischung seiner Zersetzungsproducte $\frac{d}{a}$. Es seien nun $x + y$ Moleküle der ursprünglichen Verbindung einer gewissen Temperatur ausgesetzt worden, x seien unzersetzt, y zersetzt in ay Moleküle der Zersetzungsproducte. Dann ist das specifische Gewicht der gesammten Gasmischung:

$$D = \frac{(x + y)\,d}{x + a y},$$

woraus

$$x(d - D) = y(aD - d) \quad \text{und} \quad \frac{y}{x} = \frac{d - D}{aD - d}.$$

Folglich ist das Verhältniss der zersetzten Moleküle zur Anzahl der ursprünglich vorhandenen

$$\frac{y}{x + y} = \frac{d - D}{(a - 1)\,D}.$$

Hieraus erhält man die Zahl der zersetzten Moleküle der ursprünglichen Verbindung in Procenten p der ursprünglich vorhandenen, wenn man die Zahl der letzteren $x + y = 100$ setzt, alsdann wird $y = p$ und vorstehende Gleichung geht über in

$$\frac{p}{100} = \frac{d - D}{(a - 1)\,D},$$

wonach

$$p = \frac{100\,(d - D)}{(a - 1)\,D} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (35)$$

Für $a = 2$ erhält diese Formel die Gestalt

$$p = \frac{100\,(d - D)}{D} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (36)$$

D ist durch den Versuch festzustellen.

Zu den nämlichen Ausdrücken für die Berechnung des Dissociationsgrades gasförmiger Verbindungen von ausschliesslich gasförmigen Zersetzungsproducten aus den beobachteten Gasdichten D gelangt man auch durch folgende etwas einfachere Betrachtung. Von 100 ursprünglich vorhandenen Molekülen seien p Moleküle zersetzt. Dieselben haben dann ap Zersetzungsmoleküle geliefert, welche den $100 - p$ noch unzersetzten beigemischt sind. Die Gesammtzahl der Moleküle beträgt also $100 - p + ap = 100 + (a - 1)p$. Da sich nun die Dichten nach dem Avogadro'schen Gesetz (siehe S. 42) umgekehrt wie die Molekülzahlen verhalten, so ist

$$\frac{100 + (a - 1)p}{100} = \frac{d}{D},$$

woraus wie oben

$$p = \frac{100(d - D)}{(a - 1)D}, \text{ und für } a = 2,\ p = \frac{100(d - D)}{d} \quad . \quad . \quad (37)$$

Nach Formel (37) sind für die folgenden Tabellen die den beigefügten Temperaturen und Dampfdichten entsprechenden Procente an zersetzter Verbindung berechnet. Zugleich ist zur leichteren Beurtheilung des Verlaufs der Zersetzung, des Dissociationsgangs, der je zwei aufeinander folgenden Temperaturen entsprechende Zuwachs der Zersetzung auf eine Temperaturerhöhung von je 10^0, oder für den Joddampf von je 100^0, bezogen worden, unter der Annahme, dass zwischen diesen Temperaturgrenzen der Zersetzungszuwachs proportional sei der Temperaturzunahme.

4. Versuchsergebnisse über Dissociation von Gasen.

Nachstehend sind die bekannten dissociationsfähigen Körper, für welche die Zusammensetzung des durch Hitze zersetzbaren Moleküls und die Zersetzungsproducte bekannt sind und für welche zugleich Dampfdichtebestimmungen bei verschiedenen innerhalb der Dissociationsgrenzen liegenden Temperaturen vorliegen, einzeln betrachtet. Die Versuchsergebnisse und die aus ihnen bezüglich des Grades und Ganges der Dissociation berechneten Zahlenwerthe sind für jeden Körper in Tabellenform zusammengestellt.

Dissociation der Untersalpetersäure [1]). — L. Playfair und J. A. Wanklyn [2]) fanden die Dichten des Untersalpetersäuredampfs, indem unter Anwendung des von ihnen [3]) beschriebenen Verfahrens Stick-

[1]) Alex. Naumann, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1868, Suppl. **6**, 203 bis 206.
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 1862, **122**, 249.
[3]) Daselbst 1862, **121**, 102.

gas beigemengt wurde, bei 4,2° zu 2,588; bei 11,3° zu 2,645; bei 24,5° zu 2,520; bei 97,5° zu 1,783. Sie schlossen aus diesen Ergebnissen, dass sowohl die durch die Formel NO_2 (welcher die Dampfdichte 1,589 entspricht), als auch die durch die Formel N_2O_4 (welcher die Dampfdichte 3,179 entspricht) ausgedrückte Substanz existire, und dass beide bei Temperaturwechsel in einander übergehen; dass bei 100° der sogenannte Untersalpetersäuredampf hauptsächlich aus NO_2, bei gewöhnlicher Temperatur hauptsächlich aus N_2O_4 bestehe.

R. Müller[1]) fand die Dichten des Untersalpetersäuredampfs bei 28° zu 2,70; bei 32° zu 2,65; bei 52° zu 2,26; bei 70° zu 1,95; bei 79° zu 1,84 [2]). In Rücksicht auf diese Ergebnisse, sowie auf die von ihm untersuchten Reactionen der flüssigen Untersalpetersäure, bei welchen allen die beiden Atomgruppen NO und NO_2 auftraten oder stets die durch N_2O_4 ausgedrückte Untersalpetersäuremenge einwirkte, hat Müller für die flüssige Untersalpetersäure die rationelle Formel $\left.\begin{matrix} NO_2 \\ NO \end{matrix}\right\} O$ aufgestellt, mithin das Molekül der flüssigen Untersalpetersäure durch N_2O_4 ausgedrückt.

Nach Delafontaine[3]) zeigen die Versuche von H. Deville und Troost, dass die Untersalpetersäure zwei Dampfdichten besitzt, von welchen die eine die Hälfte der anderen ist. Delafontaine weist noch besonders auf die Beobachtung beider hin, dass der bei — 10° kaum gelbe Untersalpetersäuredampf bei steigender Temperatur allmählich dunkler wird, bei 183° mehr schwarz als roth ist und selbst in dünnen Schichten das Licht kaum durchlässt.

Unter der Voraussetzung, dass die bei hinreichend niedriger Temperatur als N_2O_4 aufzufassende Untersalpetersäure bei höherer Temperatur eine theilweise, mit steigender Temperatur zunehmende Zersetzung erleidet, wobei ein Molekül sich in deren zwei spaltet, sind aus der in nachfolgender Tabelle enthaltenen Versuchsreihe von H. Deville und Troost[4]) die den einzelnen Beobachtungstemperaturen und zugehörigen Dampfdichten entsprechenden Procente der zersetzten Untersalpetersäuremoleküle berechnet nach der Gleichung (36), in welche für d das der Untersalpetersäure $= N_2O_4$ entsprechende theoretische specifische Gewicht $\frac{92}{28,943} = 3,18$ und für D der Reihe nach die beobachteten Dampfdichten eingesetzt wurden.

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 1862, **122**, 15.

2) Es zeigen diese Zahlen grosse Uebereinstimmung mit denjenigen der auf folgender Seite verzeichneten, von H. Deville und Troost ausgeführten umfassenderen Versuchsreihe.

3) Arch. phys. nat. (2) **28**, 271; Instit. 1867, 136.

4) Compt. rend. **64**, 237; Jahresber. für Chemie f. 1867, 177.

Temperatur	Dampfdichte der Untersalpetersäure.	Procente der Zersetzung.	Mittlerer Zuwachs an Procenten der Zersetzung für 10⁰ Temperaturerhöhung.
26,7⁰	2,65	19,96	6,5
35,4	2,53	25,65	8,1
39,8	2,46	29,23	11,0
49,6	2,27	40,04	12,1
60,2	2,08	52,84	13,0
70,0	1,92	65,57	10,4
80,6	1,80	76,61	8,8
90,0	1,72	84,83	4,4
100,1	1,68	89,23	3,1
111,3	1,65	92,67	3,5
121,5	1,62	96,23	1,8
135,0	1,60	98,69	
154,0	1,58		
183,2	1,57		

Eine Betrachtung des in der letzten Verticalreihe vorstehender Tabelle sich darstellenden Ganges der Zersetzung der Untersalpetersäure N_2O_4 ergiebt — unter Berücksichtigung, dass bei dem nicht unbedeutenden Einfluss, welchen innerhalb der Fehlergrenzen liegende Schwankungen einer einzelnen Dampfdichte auf die Bestimmung des Betrags der Zersetzung ausüben, nur der Verlauf der Zersetzung im Ganzen als maassgebend zu betrachten ist — eine befriedigende Uebereinstimmung mit dem bezüglich des allgemeinen Verlaufs der Dissociation gasförmiger Körper auf S. 112 abgeleiteten Ergebniss: dass die, gleichen Temperaturerhöhungen entsprechenden, Zersetzungszuwachse von der Temperatur des Beginns der Dissociation an bis zur Zersetzungstemperatur, d. i. bis zur Temperatur der halbvollendeten Zersetzung, welche für die Untersalpetersäure ungefähr 58⁰ beträgt, fortwährend zunehmen und von der Zersetzungstemperatur an bis zur Temperatur der Vollendung der Dissociation fortwährend abnehmen.

Die Richtigkeit der der Berechnung obiger Tabelle zu Grunde liegenden Voraussetzung, dass die Untersalpetersäure bei niederer Temperatur als N_2O_4 aufzufassen sei und in höherer Temperatur eine theilweise, mit der Temperatur zunehmende Zersetzung in zwei Moleküle erleide, hat

neuerdings[1]) eine weitere Bestätigung gefunden. Es ist nämlich die Untersalpetersäure farblos bei einer Temperatur, bei welcher ihre Dampfdichte der Formel N_2O_4 entspricht, und dieselbe färbt sich um so mehr, je näher man der Temperatur kommt, bei welcher die Dampfdichte auf die Formel NO_2 hinweist. Setzt man hiernach voraus, dass N_2O_4 farblos und NO_2 gefärbt sei, so lassen sich aus den von H. Devillle und Troost für verschiedene Temperaturen gefundenen Dampfdichten der Untersalpetersäure die Längen einer Dampfsäule von der Siedetemperatur 26,7° berechnen, welche dieselbe Färbung zeigt, wie eine der Längeneinheit gleiche Säule bei den verschiedenen Versuchstemperaturen. Vergleichende Beobachtungen haben die vollständige Uebereinstimmung dieser berechneten mit den bei den betreffenden Versuchen gemessenen Längen ergeben.

Nach dem Gesammtverhalten der Untersalpetersäure muss man schliessen, dass bei der Spaltung des Moleküls N_2O_4 durch Hitze $NO_2 + NO_2$ gebildet wird. Die Untersalpetersäure ist somit bei Temperaturen über 150° dem Quecksilber zu vergleichen, für welches im Dampfzustande das Atom zugleich auch das Molekül bildet.

Die obige Tabelle zeigt eine Uebereinstimmung zwischen dem beobachteten Gange der Dissociation und den vorher theoretisch abgeleiteten Gesetzen derselben, auf welche um so mehr Gewicht zu legen ist, als die Dampfdichtebestimmungen der Untersalpetersäure im Vergleich zu denjenigen der nachher zu betrachtenden dissociationsfähigen Körper die geringsten Versuchsfehler in sich schliessen. Diese Bestimmungen sind zwar, wie diejenigen für Bromwasserstoff- und Jodwasserstoff-Amylen, nach der Methode von Dumas ausgeführt, nach welcher man die flüssige Substanz im Ueberschuss in einen Ballon bringt, diesen der Beobachtungstemperatur aussetzt und, nachdem das Ausströmen des überschüssigen Dampfes aufgehört hat, zuschmilzt, wägt u. s. w.; aber sie wurden mit einer und derselben Füllung des Ballons angestellt. Es wurde nämlich der Ballon nach jeder Wägung noch verschlossen der nächst höheren Versuchstemperatur eine halbe Stunde ausgesetzt, dann dessen feine Spitze ohne Glasverlust geöffnet und nach dem Aufhören der Gasausströmung wieder zugeschmolzen, dann wurde wieder gewogen u. s. w. Ferner entspringt für die Dampfdichtebestimmung der Untersalpetersäure wegen der Identität der beiden Zersetzungsproducte keine Fehlerquelle aus der Diffusion der letzteren bei geöffnetem Ballon.

Während dieser Versuche schwankte das Barometer zwischen 747 mm und 764 mm. Nach der unten auf S. 128 mitgetheilten Untersuchung über den Einfluss des Drucks auf die Dissociation der Untersalpetersäure können diese geringen Druckschwankungen keinen bemerkenswerthen Einfluss auf den Zersetzungsgrad ausgeübt haben, sondern es erscheint

[1]) Durch Salet, Compt. rend. 1868, 67, 488.

die Verschiedenheit der Zersetzungsgrade allein bedingt durch die Verschiedenheit der Temperaturen.

Dissociationsgang des Joddampfes[1]. — Neuerdings haben Fr. Meier und J. M. Crafts[2] eine allmähliche Abnahme der Dampfdichte des Jods mit steigender Temperatur erkannt. Dieselbe begann bei etwa 600° und bei 1470° betrug die Dichte nur noch 0,576 der normalen.

Unter der Voraussetzung, dass diese Dichteabnahme ihren Grund hat in der Spaltung von zweiatomigen Molekülen J_2 in je zwei einatomige Moleküle $J + J$, wurden die den einzelnen Beobachtungstemperaturen und zugehörigen Dampfdichten entsprechenden Procente des zersetzten Jods berechnet nach Gleichung (36) auf S. 114. In dieselbe wurde die normale Dichte des unzersetzten Gases $d = \frac{2 \,.\, 126{,}8}{28{,}943} = 8{,}76$ und für D die jeweilig beobachtete Dichte eingesetzt.

Die nachfolgende Zusammenstellung giebt ausserdem noch die den aufeinander folgenden Temperaturerhebungen entsprechenden Zersetzungszuwachse, welche für die letzte Columne als mittlere Zuwachse der Zersetzung für eine Temperaturerhöhung von je 100° berechnet sind. Freilich könnte die umständlichere Darstellung durch eine Curve den Zersetzungsgang für kleinere Temperaturintervalle ersichtlich machen. Doch lässt die der Berechnung der letzten Columne zu Grunde liegende Annahme, dass die Zersetzung innerhalb zweier aufeinander folgenden Beobachtungstemperaturen für gleiche Temperaturerhöhungen um gleiche Beträge fortschreite, und nur bei den einzelnen Beobachtungstemperaturen selbst, aber dann sprungweise, sich ändere, immerhin ein im Ganzen zutreffendes Urtheil gewinnen über den allgemeinen Verlauf der Dissociation.

Die Drucke bei den einzelnen Dichtebestimmungen entsprachen einem nur um wenige Millimeter schwankenden Barometerstand von im Mittel 727,7 mm Quecksilberhöhe. Daher kann von einer Mitbeeinflussung des Dissociationsganges durch Druckänderungen nicht die Rede sein. Die Verschiedenheit der Zersetzungsgrade erscheint wiederum allein bedingt durch die Verschiedenheit der Temperaturen.

[1] Alex. Naumann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, 1050.
[2] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, 851 bis 873.

Dichten, Zersetzungsgrade und Dissociationsgang des Joddampfes.

Temperatur	Dampfdichte	Procente der Zersetzung	Temperaturerhebung	Zersetzungszuwachs	Mittlerer Zersetzungszuwachs für je 100° berechnet
448°	8,74	—	—	—	—
680°	8,23	—	—	—	—
764°	8,28	—	—	—	—
855°	8,07	8,6			
			85°	5,9	6,9
940°	7,65	14,5			
			103°	10,5	10,2
1043°	7,01	25,0			
			232°	25,5	11,0
1275°	5,82	50,5			
			115°	15,7	13,7
1390°	5,27	66,2			
			78°	6,9	8,8
1468°	5,06	73,1			

Besonders bemerkenswerth ist bei der Zersetzung des Joddampfs der grosse Temperaturumfang der Dissociation. Nach der Tabelle liegt die Zersetzungstemperatur, die Temperatur der halb vollendeten oder 50 Proc. betragenden Zersetzung, bei etwa 1270°. Mindestens 600° tiefer beginnt die Zersetzung. Darf man annehmen, dass auch die Temperatur der vollendeten Zersetzung um ebensoviel Grade über die Zersetzungstemperatur hinausragt, so ergiebt sich ein Dissociationsumfang von etwa 1200°. Für den Untersalpetersäuredampf (siehe S. 117) beträgt derselbe nur etwa 170° und auch bei dem Dampf des Bromwasserstoffamylens (siehe S. 122) verläuft die Zersetzung innerhalb eines Temperaturumfangs von höchstens 200°.

Diese Dissociation des Joddampfes ist neuerdings bestätigt worden durch Bestimmungen [1]) seiner Dichte unter durch Beimischung von Luft vermindertem Druck bis zu 1500°. Zwischen 350° und 700° war die Dichte des Joddampfes auch bei vermindertem Druck constant = 8,8, entsprechend dem ausschliesslichen Vorhandensein von Molekülen J_2. Oberhalb 700° trat eine um so raschere Verminderung der Dampfdichte ein, je geringer die Spannung des Dampfes war, um schliesslich bei mehr oder minder hoher Temperatur, je nach der mehr oder minder grossen Spannung des Dampfes, constant und gleich 4,4 zu werden. Die Con-

[1]) J. M. Crafts und F. Meyer, Compt. rend. 1881, 92, 39; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881, 356.

stanz trat ein für Dampf von der Spannung 0,1 atm bei ungefähr 1350°, von der Spannung 0,2 atm bei ungefähr 1400°. Bei der Spannung 0,3 atm war die Dichte des Dampfes bei 1500° = 4,6 und bei der Spannung 0,4 atm bei ungefähr 1450° = 4,9.

Auch das Chlor ist dissociationsfähig. Die Temperatur, bei welcher es seine Dichte zu verringern beginnt, scheint beträchtlich höher zu liegen als beim Jod. Zur unzweifelhaften Erkenntniss des näheren Verlaufs der Dissociation fehlen noch genauere Untersuchungen [1]).

Andere Elemente, wie Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, geben selbst bei 1567° noch keine Anzeigen von Dissociation. Sie besitzen auch bei dieser hohen Temperatur noch die normale Dichte, welche den ihnen gewöhnlich zugeschriebenen Formeln O_2, N_2, S_2 entspricht [2]).

Der Quecksilberdampf besteht schon bei niederen Temperaturen aus isolirten Atomen (siehe S. 59). Dementsprechend zeigt sich bei hohen Temperaturen keine Aenderung der Dichte.

Dichte des Quecksilberdampfes [3]).

Temperatur	Dichte	
	gefunden	berechnet für Hg
440°	6,86	6,91
1567°	6,81	"

Die seither betrachteten Gase liefern bei der Dissociation unter einander gleichartige Zersetzungsproducte wie $NO_2 + NO_2$ oder $J + J$ u. s. w. Von Verbindungen mit ungleichartigen Zersetzungsproducten sind die folgenden auf ihre Dampfdichten bei verschiedenen Temperaturen untersucht worden. Aus diesen Dichten wurden die zugehörigen Zersetzungsgrade berechnet nach Gleichung (37) auf S. 115 und nebst den mittleren Zersetzungszuwachsen in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt [4]).

Dissociation des Bromwasserstoff-Amylens, $C_5H_{11}Br$. — Wurtz [5]) hat nachgewiesen, „dass dieser Körper bei 40°, 50°, 60° oberhalb seines Siedepunktes die normale Dampfdichte zeigt, während bei

[1]) V. Meyer und C. Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1879, 1428. — Fr. Meyer u. J. M. Crafts, daselbst 1880, 851, 870. — V. Meyer, daselbst 1880, 1721.

[2]) V. Meyer und C. Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1879, 1428.

[3]) V. Meyer und C. Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1879, 1426; Jahresber. für Chemie f. 1879, 50.

[4]) Alex. Naumann, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1867, Suppl. **5**, 347, 348, 349, 350.

[5]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 1865, **135**, 315; Jahresber. für Chemie f. 1865, 36.

noch höherer Temperatur die Dampfdichte kleiner wird, bis sie nur noch die Hälfte der normalen beträgt.“ Bei der beim Erkalten eintretenden Wiedervereinigung der Bestandtheile bleibt etwas Bromwasserstoff unverbunden, „als Zeuge für die Zersetzung.“ Später hat Wurtz[1]) gezeigt, dass beim Zusammenbringen von Amylen und Bromwasserstoff in einen geeigneten Apparat zwischen 120⁰ und 130⁰, wo Bromwasserstoff-Amylen noch normale Dampfdichte zeigt, eine beträchtlich grössere Temperaturerhöhung des Gasgemenges eintritt, als zwischen 215⁰ und 225⁰, wo die

Temperatur (corrig.)	Dampfdichte	Procente der Zersetzung	Mittlerer Zuwachs an Procenten der Zersetzung für 10⁰ Temperaturerhöhung
152⁰	5,37		
155,8	5,18		
160,5	5,32		
165	5,14	1,6	
171,2	5,16		
173,1	5,18		
183,3	5,15	1,4	
185,5	5,12	2	7,7
193,2	4,84	7,9	
195,5	4,66	12	9,2
205,2	4,39	18,9	8
215	4,12	26,7	
225	4,69 } 3,68 } 4,18		4,5
236,5	3,83	36,3	19
248	3,30	58,2	7,4
262,5	3,09	68,9	
272	3,11		1,2
295	3,19		
305,3	3,19		
314	2,98	75,1	11,7
319,2	2,88	81,2	4,6
360	2,61	100	

Zersetzungstemperatur, d. i. Temperatur der halbvollendeten Zersetzung ungefähr 244⁰; Temperaturumfang der Dissociation ungefähr 160 bis 170 Grade.

[1]) Compt. rend. **62**, 1182 und Ann. d. Chem. u. Pharm. **140**, 171; Jahresber. für Chemie f. 1866, 39.

Dampfdichte des Bromwasserstoff-Amylens auf theilweise Zersetzung hindeutet. Dieses Ergebniss weist darauf hin, dass zwischen den letzteren Temperaturen eine weniger vollständige Verbindung der gemischten Gase stattgefunden hat, als zwischen den ersteren niederen. Es zerfällt sonach das Bromwasserstoff-Amylen unzweifelhaft bei steigender Temperatur allmählich in Amylen und Bromwasserstoff. Es folgen nachstehend die Wurtz'schen Beobachtungswerthe sammt den daraus abgeleiteten Zahlen. Das Bromwasserstoff-Amylen siedet bei 113°. Die theoretische Dampfdichte ist 5,22. Diejenige des Gemenges seiner Zersetzungsproducte, Amylen und Bromwasserstoff, $\frac{5,22}{2} = 2,61$.

Dissociation des Jodwasserstoff-Amylens, $C_5H_{11}J$. — Dieser Körper zeigt nach den Untersuchungen von Wurtz ähnliches Verhalten wie der vorhergehende. Nur kann derselbe oberhalb seines Siedepunktes gar nicht Gasform annehmen, ohne theilweise Zersetzung zu erleiden. Es liegen von Wurtz zweimal je drei Dampfdichtebestimmungen vor. Die zuerst aufgeführten sind die später[1]), die drei letzten die früher[2]) veröffentlichten. Das Jodwasserstoff-Amylen siedet bei 130°. Die theoretische Dampfdichte ist 6,84. Diejenige des Gemenges seiner Zersetzungsproducte, Amylen und Jodwasserstoff, $\frac{6,84}{2} = 3,42$.

Temperatur	Dampfdichte	Procente der Zersetzung	Mittlerer Zuwachs an Procenten der Zersetzung für 10° Temperaturerhöhung
143°	6,05	13,1	
			1,4
153,5	5,97	14,6	
			1,2
168	5,88	16,3	
160	5,73	19,4	
			5,5
210	4,66	46,8	
			1,8
262	4,38	56,2	

Zersetzungstemperatur ungefähr 225°.

Dissociation des Chlorwasserstoff-Amylens, $C_5H_{11}Cl$. — Diese gegen 90° siedende Verbindung ergab nach Wurtz[3]) noch bei 193° eine der theoretischen Dichte 3,688 sehr nahe stehende Dampfdichte

[1]) Compt. rend. 1866, 62, 1182, und Chem. Centralbl. 1866, 588.
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 135, 314, Anmerkung.
[3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 1864, 129, 368; Jahresber. für Chemie f. 1864, 13, Anmerkung.

3,58, ist also bis gegen 193° unzersetzt flüchtig. Die bei 291° zu 1,81 gefundene Dichte deutet auf vollständige Zersetzung in $C_5H_{10} + HCl$. Dass bei dieser höheren Temperatur ein solches Zerfallen wirklich stattfindet, geht aus dem Zurückbleiben von freiem mit Amylendampf gesättigten Chlorwasserstoff hervor, dessen Menge bei rascherem Erkalten des Ballons beträchtlicher wird, weil dann zur Wiedervereinigung der Spaltungsproducte weniger Zeit geboten ist.

Dissociation des Schwefelsäurehydrats[1]), SH_2O_4. — Bei der Diffusion des von Schwefelsäurehydrat gelieferten Dampfes in atmosphärische Luft geht vorzugsweise der leichtere Wasserdampf weg und das in dem Kolben Rückständige besteht dann aus Schwefelsäurehydrat und wasserfreier Schwefelsäure. Auch hier ist die untere Temperaturgrenze der Dissociation nicht bekannt, weil, wie die nachfolgenden Dampfdichtebestimmungen[2]) zeigen, oberhalb des Siedepunktes der Dampf schon theilweise zersetzt ist. Die theoretische Dampfdichte des Schwefelsäurehydrats ist 3,386. Diejenige des Gemenges seiner Zersetzungsproducte, wasserfreie Schwefelsäure und Wasser, $\frac{3,386}{2} = 1,693$.

Temperatur	Dampfdichte	Procente der Zersetzung	Mittlerer Zuwachs an Procenten der Zersetzung für 10° Temperaturerhöhung
332°	2,50	35,4	12,2
345	2,24	51,2	4,3
365	2,12	59,7	5
416	1,69	100,3	
498	1,68		

Zersetzungstemperatur ungefähr 344°; Temperaturumfang der Dissociation unter 140 Graden.

Dissociation des Phosphorpentachlorids, PCl_5. — Bestimmungen[3]) der Dampfdichte bei sehr niederer Temperatur und mit wechselnden Luftvolumen nach der Methode von Dumas oder in einem mit dem Dampfe des Zersetzungsproductes Phosphorchlorür, PCl_3, gesättigten Raum lieferten Zahlen, welche sich der normalen Dichte 7,2 für PCl_5 näherten oder nahezu damit übereinstimmten. Ohne derartige

[1]) Wanklyn u. Robinson, Ann. d. Chem. u. Pharm. **127**, 110 u. 111, Anmerk. u. Jahresber. für Chemie f. 1863, 38.

[2]) Bineau, Ann. d. Chem. u. Pharm. **60**, 161.

[3]) Ad. Wurtz, Compt. rend. **76**, 601; Jahresber. für Chemie f. 1873, 18; f. 1869, 77.

Vorsichtsmaassregeln unterliegt das Phosphorchlorid, PCl_5, der Dissociation, indem es in Phosphorchlorür und Chlor zerfällt. Bei der Diffusion des von Phosphorchlorid gelieferten Dampfes in Kohlensäure geht[1]) Chlor in diese über und das in dem Kolben Rückständige enthält Phosphorchlorür. Neuerdings wurde erkannt[2]), dass der von Phosphorchlorid gelieferte Dampf gelbgrün ist, also freies Chlor enthält, während nach allen Analogien der Dampf des Phosphorchlorids farblos sein sollte. Dabei sah man die Farbe des Chlors sich allmählich mit steigender Temperatur mehr und mehr entwickeln. Die folgenden Dampfdichtebestimmungen[3]) zeigen, dass auch dieser Körper oberhalb seines Siedepunkts nicht Gasform annehmen kann, ohne dissociirt zu werden. Neuere Bestimmungen[4]) bei 170° und 172° ergaben Zahlen, die, wenn auch beträchtlich grösser als die früher bei 182° und 185° erhaltenen, doch noch weit entfernt von den der normalen Dampfdichte entsprechenden sind. Dieselben sind bis jetzt noch nicht veröffentlicht worden. Das Phosphorchlorid siedet bei 160° bis 165°. Die theoretische Dampfdichte ist 7,2. Diejenige des Gemenges seiner Zersetzungsproducte, Phosphorchlorür und Chlor, $\frac{7,2}{2} = 3,6$.

Temperatur	Dampfdichte	Procente der Zersetzung	Mittlerer Zuwachs an Procenten der Zersetzung für 10° Temperaturerhöhung
182°	5,08	41,7	
			3,25
190	4,99	44,3	
			4,2
200	4,85	48,5	
			6,3
230	4,30	67,4	
			6,3
250	4	80	
			3,1
274	3,84	87,5	
			6,2
288	3,67	96,2	
289	3,69		
			0,9
300	3,65	97,3	

Zersetzungstemperatur ungefähr 202°.

1) Nach Versuchen von Robinson, Ann. d. Chem. u. Pharm. **127**, 110 u. 111, Anmerk. u. Jahresber. für Chemie f. 1863, 39.

2) H. Deville, Compt. rend. 1866, **62**, 1157; Chem. Centralbl. 1866, 586; Ann. d. Chem. u. Pharm. **141**, 47.

3) Cahours, Jahresber. für Chemie f. 1847 u. 1848 364.

4) Cahours, Ann. d. Chem. u. Pharm. **141**, 42.

Mit dem bezüglich des Dissociationsganges der Gase auf theoretischer Grundlage entwickelten Gesetz (S. 109 ff.), mit welchem die sichersten, auf die Untersalpetersäure bezüglichen und ferner die das Jod betreffenden Versuchsergebnisse auch im Einzelnen befriedigende Uebereinstimmung zeigen, stehen die Werthe, welche für die vier zuletzt betrachteten dissociationsfähigen Körper aus den Versuchsresultaten abgeleitet worden sind, im Ganzen nicht im Widerspruch. Besonders zeigt sich da, wo umfassendere Dampfdichtebestimmungen vorliegen, bei Phosphorchlorid und in den ersten zwei Dritteln der Beobachtungsreihe für Bromwasserstoff-Amylen eine genügende Uebereinstimmung. Einzelnen abweichenden Zahlen ist bei der nicht geringen Unzuverlässigkeit der einschlägigen Dampfdichtebestimmungen kein besonderes Gewicht beizulegen. Bezüglich des Jodwasserstoff-Amylens vergleiche man in dieser Hinsicht die für 160° und 168° bei verschiedenen Versuchsreihen gefundenen, in der betreffenden Tabelle verzeichneten Werthe. Hält man bei Anwendung der Dumas'schen Methode den Ballon während des Erhitzens längere Zeit offen, so entspringt eine Fehlerquelle aus der ungleichen Diffusion der verschiedenen Bestandtheile der durch die Hitze entstehenden Gasmischung. Ist durch zu kurzes Erhitzen die zur Zersetzung nöthige Wärmezufuhr unzureichend, so bleibt der Bruchtheil der zersetzten Verbindung unter dem der Temperatur des Bades entsprechenden wahren Werth und die Dampfdichte fällt zu hoch aus. Letzteres zeigen die für das Bromwasserstoff-Amylen bei der Temperatur von 225° gefundenen, in der betreffenden Tabelle verzeichneten Dampfdichten 4,69 und 3,68, von welchen die erstere, jedenfalls zu hohe, bei raschem Erhitzen auf 225°, die zweite nach 10 Minuten langer Einwirkung dieser Temperatur beobachtet wurde. Beide Fehlerquellen sind möglichst vermieden bei der Bestimmung der Dampfdichte der Untersalpetersäure, indem einmal die Zersetzungsproducte zufällig identisch sind, und ferner der Ballon verschlossen eine halbe Stunde lang der Temperatur des Bades ausgesetzt und dann nur auf kurze Zeit geöffnet wurde. Dabei übertraf die einwirkende Temperatur diejenige der zunächst vorhergehenden mit derselben Füllung des Ballons ausgeführten Bestimmung für die entscheidenden Beobachtungen nur um 5° bis 12° und konnte also die durch Ausströmen eines Theils der Gasmischung erfolgende Abkühlung keinen bedeutenden, für die Genauigkeit nachtheiligen Einfluss ausüben. Die Dichten des Joddampfes sind nach einem wesentlich verschiedenen Verfahren bestimmt worden[1]).

Zieht man sonach die zuverlässigsten Versuchswerthe vorwiegend in Betracht, so ist der Schluss berechtigt, dass das bezüglich des Verlaufs der Dissociation theoretisch gefolgerte Gesetz —

[1]) Nach der Verdrängungsmethode von Victor Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, 1867, 2253; 1879, 1113; Jahresber. für Chemie f. 1878, 30; f. 1879, 48.

wonach bei durch Hitze zersetzbaren Gasen von gasförmigen Zersetzungsproducten für gleiche Temperaturerhöhungen die Zersetzungszuwachse von der Temperatur des Beginns der Dissociation an bis zur Zersetzungstemperatur, d. i. bis zur Temperatur der halbvollendeten Zersetzung, fortwährend zunehmen und von der Zersetzungstemperatur an bis zur Temperatur der Vollendung der Dissociation fortwährend abnehmen — durch die Erfahrung seine vollständige thatsächliche Bestätigung findet.

Es spricht dann ferner diese befriedigende Uebereinstimmung des beobachteten Verlaufs der Dissociation mit den aus der Gastheorie auf S. 109 ff. gezogenen theoretischen Folgerungen rückwärts für die Berechtigung der über das Wesen der Gase von der mechanischen Wärmetheorie ausgebildeten Anschauungen.

5. Einfluss des Drucks auf die Dissociation.

Die seither betrachteten Dissociationsvorgänge sind aus Dampfdichtebestimmungen erschlossen, welche unter gewöhnlichem Luftdruck ausgeführt wurden. Um den Einfluss des Drucks auf die Dissociation kennen zu lernen, wurde die Dichte und Zersetzung des Dampfes der Untersalpetersäure unterhalb ihres dem Luftdruck entsprechenden Siedepunktes bei verschiedenem Druck untersucht [1]). Es wurden die nachverzeichneten Ergebnisse erhalten.

[1]) Alex. Naumannn, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, 2045; Jahresber. für Chemie f. 1878, 120. Die Beobachtungen wurden 1871 bei Lufttemperaturen des Versuchszimmers unter theilweiser Mitbenutzung der damaligen Januarkälte angestellt. Das Vacuum war für einen Theil der Versuche durch eine kolbenförmige Erweiterung der Glasröhre auf 200 bis gegen 400 ccm vergrössert worden. Die Untersalpetersäure wurde in möglichst dünnwandigen und thunlichst angefüllten zugeschmolzenen Glaskügelchen eingeführt. Nachdem die ganze Vorrichtung die gleichmässige Zimmertemperatur angenommen hatte, wurde das Glaskügelchen gesprengt durch Anschlagenlassen an die innere Glaswand oder, wenn dieses versagte, durch vorsichtiges Annähern eines glühenden Köhlchens. Die Höhe der Quecksilbersäule wurde dann von 5 zu 5 Minuten gemessen, um über die Grösse des Einflusses der langsam statthabenden Zersetzung der Untersalpetersäure durch das Quecksilber ein Urtheil zu gewinnen. Es ergab sich im Mittel, bei unbedeutenden Abweichungen der Einzelversuche, ein Aufstieg der Quecksilbersäule in den ersten 5 Minuten um 1,5 mm; in den folgenden 10 Minuten von 1,1 mm; in den folgenden 5 Minuten von 0,7 mm; in den folgenden 10 Minuten von 0,7 mm; also nach der ersten halben Stunde von im Ganzen 4 mm. Die benutzte Ablesung nach etwa 10 Minuten liess daher wohl etwas zu grosse, aber jedenfalls vergleichbare Werthe für die Dichte des Untersalpetersäuredampfes erwarten.

Dichte und Zersetzungsgrad des Untersalpetersäuredampfes bei verschiedenem Druck.

Gewicht g	Volum ccm	Temperatur	Druck mm	Dichte	Zersetzungsgrad Proc.
0,0977	152	— 6°	125,5	3,01	5,6
0,1218	192	— 5	123	2,98	6,7
0,0602	142,5	— 3	84	2,92	8,9
0,1074	140	— 1	153	2,87	10,8
0,1315	198	+ 1	138	2,84	11,9
0,0968	139	+ 2,5	145	2,84	11,9
0,1684	204,5	+ 4	172,5	2,85	11,6
0,0987	135,5	+ 10,5	163	2,73	16,5
0,1766	206	+ 11	190	2,76	15,2
0,1500	201,5	+ 14,5	175	2,63	20,9
0,1413	147	+ 16	228,5	2,65	20,0
0,2376	248,5	+ 16,5	224	2,57	23,7
0,1430	203	+ 16,8	172	2,55	24,7
0,1002	144,5	+ 17,5	172	2,52	26,2
0,2721	225,5	+ 18	279	2,71	17,3
0,2058	388	+ 18,5	136	2,45	29,8
0,2124	165	+ 20	301	2,70	17,8
0,1431	239,5	+ 20,8	153,5	2,46	29,3
0,1461	242	+ 21,5	161	2,38	33,7
0,1382	382,5	+ 22,5	101	2,28	39,0
0,1196	237	+ 22,5	136,5	2,35	35,3

Nach vorstehender Beobachtungsreihe tritt bei gleicher Temperatur mit abnehmendem Druck eine Zunahme der Zersetzung ein, wie bei gleichem Druck mit zunehmender Temperatur. Man muss daher schliessen, dass mit abnehmendem Druck auch die Zersetzungstemperatur, die Temperatur der halbvollendeten Zersetzung, niedriger zu liegen kommt.

Um die Beziehungen zwischen Temperatur, Druck und Zersetzungsgrad deutlicher hervortreten zu lassen, sind in den nachfolgenden drei Tabellen einige Beobachtungen geeignet gruppirt, und zwar in der ersten für annähernd gleiche Temperaturen, in der zweiten für annähernd gleiche Drucke und in der dritten, unter Mitbenutzung der Dichtebestimmungen

von H. Deville und Troost (D. und Tr., siehe S. 117), für annähernd gleiche Zersetzungsgrade.

Gleiche Temperaturen.

Temperatur	Druck	Dichte	Zersetzungsgrad
18^0	279 mm	2,71	17,3 Proc.
18,5	136	2,45	29,8 „
20	301	2,70	17,8 „
20,8	153,5	2,46	29,3 „

In den beiden vorstehenden Fällen bedingt bei nahezu gleichen Temperaturen der Rückgang des Druckes bis zur Hälfte, um ungefähr 150 mm, eine Abnahme der Zersetzung etwa von 29,5 Proc. auf 17,5 Proc. Die nämliche Abnahme der Zersetzung erfordert bei gleichbleibendem Druck einer Atmosphäre gemäss den Dichtebestimmungen von H. Deville und Troost eine Temperaturabnahme von etwa 40^0 auf 22^0.

Gleiche Drucke.

Temperatur	Druck mm	Dichte	Zersetzungsgrad Proc.	Unterschied der Temperatur	Unterschied des Zersetzungsgrades	Quotient
-1^0	153	2,87	10,8	21,8	18,5	0,9
20,8	153,5	2,46	29,3			
10,5	163	2,73	16,5	11	17,2	1,6
21,5	161	2,38	33,7			
14,5	175	2,63	20,9	2,3	3,8	1,7
16,8	172	2,55	24,7	0,7	1,5	2,1
17,5	172	2,52	26,2			
1	138	2,84	11,9	17,5	17,9	1,0
18,5	136	2,45	29,8	4	5,5	1,4
22,5	136,5	2,35	35,3			

Bei gleichem Druck nehmen die auf Temperaturerhöhungen um gleich viel Grade bezogenen Zersetzungszuwachse mit steigender Temperatur

zu, wie in jeder der beiden letzten Gruppen von je drei Beobachtungen die Quotienten der Zersetzungsunterschiede durch die Temperaturunterschiede erkennen lassen. Dieses Verhalten entspricht dem oben erwähnten, allgemeinen Gesetz des Dissociationsganges, da in den vorliegenden Fällen die Zersetzungstemperatur, welche 50 Proc. zersetzter Verbindung zeigen würde, noch nicht erreicht ist.

Gleiche Zersetzungsgrade.

Temperatur	Druck mm	Zersetzungsgrad Proc.	Unterschied der Temperatur	Unterschied des Drucks	Quotient
D. u. Tr. 26,7°	755,5 [1]	19,96	10,7	527	49
16	228,5	20,0			
D. u. Tr. 35,4	755,5	25,65	18,6	583,5	31,3
16,8	172	26,2			
D. u. Tr. 39,8	755,5	29,23	19	602	31,7
20,8	153,5	29,3			
D. u. Tr. 39,8	755,5	29,23	21,3	619	29
18,5	136	29,8			
D. u. Tr. 49,6	755,5	40,0	27,1	654,5	24,2
22,5	101	39,0			

Mit der Annäherung an die Zersetzungstemperatur, an die Temperatur der halbvollendeten Zersetzung, vergrössert sich der Einfluss einer gleichen Druckänderung auf die Zersetzung im Vergleich zu demjenigen der Temperaturänderung, wie die obigen Quotienten der Druckunterschiede durch die Temperaturunterschiede zu ersehen gestatten.

Auf die hervorgehobenen Regelmässigkeiten möchten sich die Schlussfolgerungen aus der mitgetheilten Versuchsreihe zu beschränken haben. Ein in mathematischer Form einfach ausdrückbares, allgemein giltiges Gesetz der Abhängigkeit des Zersetzungsgrades vom Druck dürfte vorläufig auch von umfassenderen Beobachtungen fast ebensowenig zu er-

[1]) Deville und Troost erwähnen nur, dass während ihrer Versuche das Barometer zwischen 747 mm und 764 mm geschwankt habe. Deshalb ist für die vorliegende Vergleichung der mittlere Druck von 755,5 mm für alle Versuche angenommen worden.

warten sein, wie bis jetzt ein solches für die Abhängigkeit des Siedepunktes vom Druck erkannt ist.

Zwei Dichtebestimmungen[1]) des Untersalpetersäuredampfes unter sehr geringen Drucken ergaben für 27° die Werthe 1,6 für 35 mm und 1,59 für 16 mm, welche der für die vollständige Spaltung in Moleküle NO_2 berechneten Dichte 1,59 gleichkommen.

6. Dissociation mit Umsetzung.

In den vorbetrachteten Fällen der Dissociation gasförmiger Verbindungen handelte es sich um die einfache Spaltung eines Moleküls in zwei oder mehrere, ohne dass eine Wechselwirkung verschiedener Moleküle bei der Zersetzung mit ins Spiel kam. Man hat aber auch solche Erscheinungen unter dem Namen der Dissociation mit inbegriffen, bei welchen es sich nicht um eine Spaltung allein, sondern um eine Umsetzung zwischen verschiedenen Molekülen handelt, wie z. B. bei der Zersetzung von Jodwasserstoff in Jod und Wasserstoff $2HJ = H_2 + J_2$, welcher die Umsetzung von Wasserstoff und Joddampf zu Jodwasserstoff $H_2 + J_2 = 2HJ$, entgegenwirkt. Es darf von vornherein nicht vorausgesetzt werden, dass diese verwickelteren Vorgänge genau in derselben Weise verlaufen, wie die einfachen Spaltungen. So zeigt denn auch das erwähnte Beispiel die aus nachstehenden Versuchsergebnissen hervortretenden Unterschiede bei sonstigen Aehnlichkeiten.

Jodwasserstoff[2]) zersetzt sich theilweise bei der nämlichen Temperatur, bei welcher Wasserstoff sich mit gasförmigem Jod theilweise verbindet; dabei tritt unabhängig vom Ausgangspunkt das nämliche chemische Gleichgewicht ein. Die Geschwindigkeit der Reaction ändert sich in sehr weiten Grenzen mit der Temperatur und mit dem Druck. Das Gleichgewicht tritt bei 440° nach Stunden, bei 350° nach Tagen, bei 260° erst nach Monaten ein. Mit steigender Temperatur wächst die Zersetzung. Bei stark verdichteten Gasen war die Verbindung von Jod und Wasserstoff etwas vollständiger als bei sehr verdünnten. Bei Gegenwart poröser Körper, wie Platinschwamm, tritt das Gleichgewicht viel rascher ein. Unter Einfluss des Sonnenlichts scheint die Zersetzung des HJ unbegrenzt zu sein, da die entgegengesetzte Wirkung nicht statthat. Den Einfluss eines Ueberschusses eines der Elemente lehrten folgende Bestimmungen kennen, welche alle bei 440° ausgeführt wurden, um in wenigen Stunden den Gleichgewichtszustand zu erzeugen, der durch eine

[1]) L. Troost, Compt. rend. **86**, 332, 1395; Jahresber. f. Chem. f. 1878, 34.

[2]) G. Lemoine, Ann. chim. phys. (5) **12**, 145 bis 253; Jahresber. für Chemie f. 1877, 138, 139; P. Hautefeuille, Compt. rend. **64**, 608, 704; Jahresber. für Chemie f. 1867, 171.

rasche und starke Abkühlung festgehalten wurde, und bei welchen der Druck des Wasserstoffs 2,3 atm bei 440⁰ betrug:

Auf 1 Aeq. Wasserstoff kamen Aeq. Jod	Verhältniss des dissociirten HJ zum möglichen HJ
1,000	0,24
0,784	0,17
0,527	0,14
0,258	0,12

Auch das schon bei 1000⁰ sich spurweise zeigende Zerfallen des Wasserdampfes in Wasserstoff und Sauerstoff [1]) ist als eine Dissociation mit Umsetzung zwischen zwei Wassermolekülen aufzufassen nach der Gleichung $H_2O + H_2O = 2H_2 + O_2$. Die Zersetzung des Wassers ist auch unter dem Einfluss des glühenden oder geschmolzenen Platins beobachtet [2]) worden.

Ebenso verhält es sich mit der Kohlensäure, welche von 1300⁰ an theilweise in Kohlenoxyd und Sauerstoff gespalten wird [3]) nach der Gleichung $CO_2 + CO_2 = 2CO + O_2$.

XIII. Dissociation flüssiger und fester Verbindungen.

Die seitherigen Betrachtungen über Dissociation beziehen sich in erster Linie auf gasförmige Körper. Ihre Ergebnisse haben aber mit nahe liegenden Abänderungen auch für Flüssigkeiten Geltung, da diese hinsichtlich der Zersetzung ihrer Bestandtheile ähnliche Verhältnisse bieten wie die Gase. Mit der früher S. 31 ff. geschilderten Molekularbewegung bei Flüssigkeiten hängt nothwendig zusammen ein fortwährendes Zusammenstossen der Moleküle und somit auch die Bewegung der Molekülbestandtheile innerhalb der Moleküle, sowie die Verschiedenartigkeit der in einem bestimmten Augenblick stattfindenden Bewegungszustände verschiedener Moleküle und der Bestandtheile verschiedener Moleküle. Aus gleichen Gründen wie bei den Gasen wird bei gleichbleibender Mitteltemperatur die Gesammtsumme der lebendigen Kräfte der Molekular- und

[1]) H. Sainte-Claire Deville, Compt. rend. **56**, 195; Jahresber. für Chemie f. 1863, 27.

[2]) Grove, Jahresber. für Chemie f. 1847 und 1848, 326; Ann. d. Chem. u. Pharm. **63**, 1 und die späteren umfassenderen Versuche von H. Sainte-Claire Deville, Jahresber. für Chemie f. 1857, 58; Ann. d. Chem. u. Pharm. **105**, 383 aus Compt. rend. **45**, 857.

[3]) H. Sainte-Claire Deville, Compt. rend. **56**, 729; Jahresber. für Chemie f. 1863, 31.

Atombewegungen unveränderlich sein und nebenbei wird die Summe der lebendigen Kräfte der Bewegungen der Moleküle zur Summe der lebendigen Kräfte der Bewegungen ihrer Bestandtheile innerhalb der Moleküle in einem bei jeder (Mittel-) Temperatur constanten Verhältnisse stehen. Diese Summen sind aber ebenfalls sehr ungleich auf die einzelnen Moleküle vertheilt, d. h. sowohl die Molekültemperaturen wie die Atomtemperaturen sind für verschiedene Moleküle verschieden, wie dies für Gase S. 38 u. S. 108 näher erörtert wurde. Es wird mithin auch bei Flüssigkeiten jeder Temperatur ein gewisses Gleichgewichtsverhältniss zwischen den Zersetzungsproducten und den einzelnen Körpern entsprechen, deren ausschliessliches Vorhandensein man gewöhnlich annimmt.

Sind die Dissociationsproducte einer flüssigen Verbindung nur zum Theil gasförmig und zum anderen Theil flüssig, so kann durch Analyse des bei verschiedenen Temperaturen bleibenden Rückstandes auf den Dissociationsgang geschlossen werden, soweit die Absorption des gasförmigen Zersetzungsproducts durch das flüssige nicht störend wirkt.

Der Vierfach-Chlorschwefel, eine bei — 20° bis — 22° durch Sättigen von Schwefelsulfochlorid, S_2Cl_2, mit Chlor entstehende und eine leicht bewegliche, gelbbraune Flüssigkeit darstellende chemische Verbindung, zerfällt bei steigender Temperatur in zunehmendem Maasse und schliesslich vollständig in den verhältnissmässig beständigen, flüssigen, rothen Zweifach-Chlorschwefel, SCl_2, und in Chlor. Weiterhin zerfällt dann der Zweifach-Chlorschwefel in Chlor und Schwefelsulfochlorid, S_2Cl_2. Die Untersuchung [1]) der Zusammensetzung von Chlorschwefel, S_2Cl_2, der bei verschiedenen Temperaturen von — 20° bis + 130° mit Chlor gesättigt war, ergab folgenden Dissociationsverlauf des Vierfach-Chlorschwefels, SCl_4, und des Zweifach-Chlorschwefels, SCl_2:

Dissociation des Vierfach-Chlorschwefels.

Temperatur	SCl_4	SCl_2	Temperaturerhebung	Zuwachs an SCl_2	Mittlerer Zuwachs für 1°
— 22°	100,0	0,0			
			7°	58,0	8,3
— 15	42,0	58,0			
			5	13,2	2,6
— 10	27,6	72,4			
			3	5,7	1,9
— 7	22,0	78,0			
			5	10,0	2,0
— 2	12,0	88,0			
			2,7	3,1	1,1
+ 0,7	8,9	91,1			
			5,5	6,4	1,1
+ 6,2	2,4	97,6			

[1]) A. Michaelis und O. Schifferdecker, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, 993; Jahresber. für Chemie f. 1874, 109.

Dissociation des Zweifach-Chlorschwefels.

Temperatur	SCl_2	S_2Cl_2	Mittlerer Zuwachs an S_2Cl_2 für 10^0
+ 20^0	93,4	6,6	
30	87,2	12,8	6,2
50	75,4	24,6	5,9
65	66,8	33,2	5,7
85	54,1	45,9	6,3
90	26,5	73,5	55,2
100	19,5	80,5	7,0
110	12,4	87,6	7,1
120	5,4	94,6	7,0
130	0,0	100,0	5,4

Der Dissociationsumfang ist demnach für den Vierfach-Chlorschwefel äusserst gering, er beträgt kaum 30^0, während derselbe für den Zweifach-Chlorschwefel etwa 120^0 ausmacht. Auch der Dissociationsgang zeigt in beiden Fällen sonstige Verschiedenheiten. Bei dem Vierfach-Chlorschwefel nimmt von — 22^0 bis — 15^0 die Dissociation sehr schnell zu und von da werden die gleichen Temperaturerhebungen entsprechenden Zersetzungszuwachse immer geringer. Beim Zweifach-Chlorschwefel werden die Zersetzungszuwachse für gleiche Temperaturerhöhungen von 20^0 bis 85^0 constant, nehmen dann plötzlich von 85^0 bis 90^0 überaus schnell zu, um von da bis 130^0 wieder beinahe die frühere Grösse zu haben.

Einen Rückschluss auf das Vorgehen von Zersetzungen innerhalb flüssiger Verbindungen gestattet die an mehreren Flüssigkeiten nachgewiesene Thatsache, dass der Uebergang in Dampfform nur ein Gemenge der Zersetzungsproducte und nicht die unzersetzte chemische Verbindung im Gaszustand liefert.

Der von dem bei 46^0 schmelzenden und bei 95^0 zu sieden beginnenden Chloralhydrat gelieferte Dampf ist schon bei verhältnissmässig niedrigen Temperaturen nur ein Gemenge der Zersetzungsproducte Chloral und Wasser, wie nachstehende Dichtebestimmungen lehren [1]:

[1]) Alex. Naumann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876, 822; Jahresber. für Chemie f. 1876, 105.

Dichte der dem Chloralhydrat entstammenden Gase.

Temperatur	Druck mm	Dichte		
		gefunden	berechnet für	
			$(C_2HCl_3O) + (H_2O)$	$(C_2H_3Cl_3O_2)$
100°	450,5	2,81	2,86	5,72
78,5	162	2,83		

Sonach ist die Spaltung des Chloralhydrats in zwei gasförmige Moleküle schon bei 78° vollständig. Ueberschüssiges Chloralhydrat zeigte aber im Vacuum zwischen 6° und 14° nur von 1,5 mm bis 3 mm gehende Spannungen und bei 20° liegt die Spannung jedenfalls noch unter 6 mm, wie ein Abkühlungsversuch nach vorgängigem längeren Erhitzen auf 35° lehrte. Würde also bei irgend einer Temperatur das Chloralhydrat unzersetzt in Gasform bestehen können, so könnte dieselbe nicht viel niedriger sein, als gewöhnliche Temperatur, da schon bei dieser die Dampfspannung und mithin die Dampfbildung kaum von Belang ist. Diese Temperatur würde aber der obigen Beobachtungstemperatur von 78° so nahe liegen, dass bei letzterer als Mitteltemperatur einem merklichen Bruchtheil der Moleküle Temperaturen zukommen müssten, welche den unzersetzten Zustand bedingen würden. Dann müssten aber auch die Dichten grösser sein als 2,86, was nach obiger Tabelle nachgewiesenermaassen nicht der Fall ist. Hiernach ergiebt sich also die Nichtflüchtigkeit des Chloralhydrats in unzersetztem Zustande, seine vollständige Dissociation bei der Verdampfung.

Bezüglich der Dissociation des Chloralhydrats hat sich eine fast endlose Discussion entsponnen. Anfänglich wurde das Stattfinden einer Zersetzung überhaupt und nach Beibringung unbezweifelbarer Belege für dieselbe die Vollständigkeit der Zersetzung hartnäckig bestritten[1]), wiewohl der Dampf nur gerade eine halb so grosse Dichte zeigt, als sie der unzersetzten Verbindung entsprechen müsste (siehe oben). Dem gegenüber sind folgende weitere Beweisgründe dafür aufzuführen, dass der Dampf des Chloralhydrats keine Verbindung, sondern eine Mischung seiner Zersetzungsproducte Chloral und Wasser ist: Der Dampf des

[1]) L. Troost, Compt. rend. 1877, **84**, 708; **85**, 32, 400; 1878, **86**, 1396, 1021; 1879, **89**, 229, 306; Jahresber. für Chemie f. 1877, 142, 147, 148; f. 1878, 119, 120; f. 1879, 125, 127. — Berthelot, Compt. rend. **89**, 271, 1099; Jahresber. für Chemie f. 1879, 128, 129; Compt. rend. 1880, **90**, 112, 491. — H. Sainte-Claire Deville, Compt. rend. **89**, 803; Jahresber. für Chemie f. 1879, 129; Compt. rend. 1880, **90**, 56, 341.

Chloralhydrats[1]) diffundirt wie eine Mischung der Dämpfe von Wasser und wasserfreiem Chloral. Bei der Destillation von mit Chloroform gemischtem Chloralhydrat[2]) ist das Destillat anfänglich getrübt und scheidet sich nachher in zwei Schichten. Hiernach ist auf die Gegenwart von Wasser und weiter auf die bei ungefähr 61^0 in einer Atmosphäre von Chloroform stattgefundene Dissociation des Chloralhydrats zu schliessen. Ferner giebt das Chloralhydrat keine Dämpfe ab an den Dampf von wasserfreiem Chloral, wenn die Spannung des letzteren die Dissociationsspannung des Chloralhydrats bei der Versuchstemperatur übertrifft. Auch wird durch Einbringen von Wasser in den Dampf von wasserfreiem Chloral, dessen Spannung die Dissociationsspannung des Hydrats übertrifft, die vorhandene Spannung nicht vergrössert, sondern verringert.

Bei der einfachen Destillation des Chloralhydrats[3]), wobei der Einwurf der Einwirkung einer dritten Substanz ausgeschlossen ist, geht überschüssiges Chloral wegen seiner grösseren Flüchtigkeit in die Vorlage (bei verschiedenen Versuchen bis zu 41,4 Proc.) und bleibt andererseits überschüssiges Wasser im Siedegefäss (in anderen Versuchen bis zu 16,9 Proc.). Das allmähliche Steigen des Siedepunktes bei der Destillation erklärt sich durch die stetig zunehmende Anreicherung an Wasser im Siedegefäss, dessen Inhalt nach dem Erkalten neben ausgeschiedenem Chloralhydrat eine gesättigte wässerige Lösung des letzteren darstellt, wie der übereinstimmende Chlorgehalt mit einer bei gleicher Temperatur besonders hergestellten gesättigten Chloralhydratlösung bestätigte. Hiernach muss man auf den Zerfall des Chloralhydrats in Chloral und Wasser beim Uebergange in Dampfform schliessen, da ohnehin die beobachteten Dampfdichten des Chloralhydrats, nämlich 2,76 bei höherer Temperatur[4]), sowie 2,81 bei 100^0 und 2,83 bei 78,5^0 [5]) einer vollständigen Zersetzung in C_2HCl_3O und H_2O entsprechen, welche 2,86 verlangt, während der unzersetzten Verbindung die doppelte Dichte 5,72 zukommen müsste. Der Dampf des Chloralhydrats[6]) verhält sich gegenüber einem hydratwasserhaltigen oder wasserfreien Salz, dem wasserhaltigen oder wasserfreien Kaliumoxalat, wie eine wasserdampfhaltige Mischung. Die Dämpfe von reinem wasserfreiem Chloral[7]) und von Wasser geben beim Zusammentreffen nicht die geringste Wärmeentbindung.

1) E. Wiedemann und R. Schulze, Ann. Phys. (2) **6**, 293; Jahresber. für Chemie f. 1879, 126.

2) R. Engel und Moitessier, Compt. rend. **88**, 285; Jahresber. für Chemie f. 1879, 125; Compt. rend. 1880, **90**, 98.

3) Alex. Naumann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1879, 738; Jahresber. für Chemie f. 1879, 126.

4) Dumas, Ann. chim. phys. 1834, **56**, 136.

5) Alex. Naumann, siehe S. 135.

6) Ad. Wurtz, Compt. rend. 1877, **84**, 977; 1878, **86**, 1170; Jahresber. für Chemie f. 1877, 143; f. 1878, 119; Compt. rend. 1880, **90**, 118, 337, 572.

7) Ad. Wurtz, Compt. rend. 1879, **89**, 190, 337, 429, 1063, 1062; Jahresber. für Chemie f. 1879, 128, 129; Compt. rend. 1880, **90**, 24, 118, 337, 572.

Auch das bei 116° siedende Chloralalkoholat dissociirt sich bei der Vergasung. Seine Dampfdichte wurde gefunden [1]) zu 3,33, während sie sich für eine vollständige Spaltung in $C_2HCl_3O + C_2H_6O$ zu 3,35 berechnet.

Neuerdings wurden ferner für das Butylchloralhydrat, $C_4H_5Cl_3O, H_2O$, die Merkmale der Dissociation beobachtet [2]). Die Dampfdichte der unzersetzten Verbindung sollte 6,7 sein; gefunden wurde im Vacuum bei 160° die Zahl 3,328, welche also auf eine Spaltung in zwei Moleküle deutet. Nach dem Erkalten hatte sich festes Butylchloralhydrat zurückgebildet. Das Sieden beginnt bei 100° und die Temperatur steigt (siehe die entsprechende Beobachtung am Chloralhydrat S. 136) rasch bis zu 165°, dem Siedepunkte des wasserfreien Butylchlorals, welches auch nach dem Erkalten flüssig bleibt. Das Butylchloralhydrat ist nicht flüchtig im Dampf eines seiner Zersetzungsproducte Wasser oder Butylchloral, wenn dessen Spannung die Dissociationsspannung der Verbindung selbst bei der nämlichen Temperatur übertrifft. Uebrigens wird die Gleichgewichtsspannung der Dissociation selbst nach stundenlangem Erwärmen des Butylchloralhydrats auf eine bestimmte Temperatur noch nicht vollständig erreicht.

Für das Antimonchlorid [3]), $SbCl_5$, ist ein Zerfallen beim Verdampfen in $SbCl_3$ und Cl_2, sowie für das Phosphorbromid [4]), PBr_5, eine Zerlegung in PBr_3 und Br_2 nachgewiesen worden.

Die Dampfdichten constant siedender wässeriger Säuren deuten auf eine vollständige Spaltung der letzteren in Säure und Wasser:

Dichten wässeriger Säuren [5]).

Säure	Zusammensetzung	Siedepunkt	Dichte gefunden	Dichte berechnet
Ameisensäure	$2CH_2O_2 + H_2O$	105°	1,26	für 3 Mol.: 1,26
Bromwasserstoffsäure	$HBr + 5H_2O$	126°	1,02	„ 6 „ : 0,99
Chlorwasserstoffsäure	$HCl + 8H_2O$	110°	0,68*)	„ 9 „ : 0,69

*) Schon Bineau hatte 0,69 gefunden.

1) Ad. Wurtz, Compt. rend. 85, 49; Jahresber. für Chemie f. 1877, 147.
2) R. Engel und Moitessier, Compt. rend. 1880, 90, 1075.
3) E. Mitscherlich, Pogg. Ann. 1833, 29, 227.
4) Gladstone, Phil. Mag. 1849, (3) 35, 345.
5) A. Calm, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1879, 613; Jahresber. für Chemie f. 1879, 54.

Dass flüssige Verbindungen auch Umsetzungsproducte in flüssiger Form in sich schliessen können, geht aus dem Verhalten der flüssigen Untersalpetersäure hervor. Nach S. 117 kommt dem Gasmolekül der Untersalpetersäure unterhalb 58^0 die Zusammensetzung N_2O_4 zu. Steigt dessen Atomtemperatur über 58^0, so zerfällt es in zwei Moleküle NO_2. Da aber in Gasform nach der Tabelle auf S. 117 bei etwa 27^0 ungefähr 20 Procent der Untersalpetersäure in dieser Weise gespalten sind, so darf man kaum daran zweifeln, dass auch in der flüssigen bei 27^0 siedenden Untersalpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur ein beträchtlicher Bruchtheil von Molekülen NO_2 vorhanden ist. Es deutet hierauf auch das Verhalten der flüssigen Untersalpetersäure hinsichtlich ihrer Färbung bei verschiedenen Temperaturen hin. Nach S. 118 angeführten Versuchen ist wenigstens in Dampfform N_2O_4 farblos, NO_2 gefärbt. Beim allmählichen Sinken der Mitteltemperatur, durch welches der Bruchtheil der 58^0 in ihren Atomtemperaturen überschreitenden Moleküle und folglich die Bedingung für das Bestehen von Molekülen NO_2 fortwährend rasch vermindert wird, nimmt die bei gewöhnlicher Temperatur dunkelgelbe Färbung der flüssigen Untersalpetersäure an Intensität fortwährend ab, bis die Flüssigkeit fast farblos wird und endlich zu farblosen Krystallen erstarrt; sie verhält sich also ganz analog ihrem Dampf.

Ein ganz entsprechendes Verhalten wie das geschmolzene Chloralhydrat (siehe S. 135) zeigt das feste carbaminsaure Ammonium, welches bei der Vergasung vollständig zerfällt in Kohlensäure und Ammoniak, wie die nachstehenden Dichtebestimmungen lehren.

Dichte der dem carbaminsauren Ammonium entstammenden Gase.

Temperatur	Druck	Dichte	
		gefunden	berechnet für $2NH_3 + CO_2$
37^0	144 mm	0,896 [1]	0,898
47	403	0,890 [1]	„
78	160	0,893 [1]	„
78	422,5	0,892 [1]	„
100	169,5	0,891 [1]	„
< 100	$< 1/3$ atm	$\frac{2{,}695}{3}$ [2]	„
140	1 „	0,894 [3]	„
176	„	0,905 [3]	„

[1] Alex. Naumann, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1871, **160**, 5; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1871, 780.

[2] Bineau, Ann. chim. phys. 1838, **67**, 240.

[3] H. Rose, Pogg. Ann. 1839, **46**, 363.

Nach den vorstehenden Versuchswerthen ist das carbaminsaure Ammonium unzersetzt nicht flüchtig, sondern es zerfällt bei seiner Vergasung vollständig in Kohlensäure und Ammoniak. Gemäss den Beobachtungen über die Dissociationsspannungen des carbaminsauren Ammoniums bei verschiedenen Temperaturen sind dieselben nicht weit unterhalb 0° überhaupt nicht mehr von Belang. Würde also bei irgend einer Temperatur das carbaminsaure Ammonium noch unzersetzt in Gasform bestehen können, so könnte diese nicht viel niedriger sein und würde also den Beobachtungstemperaturen vorstehender Tabelle so nahe liegen, dass bei letzteren als Mitteltemperaturen einem merklichen Bruchtheil der Moleküle Temperaturen zukommen müssten, welche den unzersetzten Zustand bedingen würden. Dann müssten aber auch die Dichten grösser sein als 0,898, was nach obiger Tabelle nachgewiesenermaassen nicht der Fall ist.

Die hiernach sich ergebende Nichtflüchtigkeit des carbaminsauren Ammoniums in unzersetztem Zustande wird noch besonders bestätigt durch den Umstand, dass auch bei niedrigen Temperaturen, bei welchen die Spannung gering ist, der Eintritt dieser Spannung nur äusserst langsam erfolgt, sowohl wenn der Sättigungspunkt vorher noch nicht erreicht, als auch, wenn er überschritten war durch Abkühlung nach vorheriger, längere Zeit andauernder, höherer Temperatur. Es ist dies ein Verhalten, welches sich bei der blossen Verdampfung unzersetzt flüchtiger fester Körper nicht zeigt, wie durch besondere, in dieser Richtung mit Anderthalbchlorkohlenstoff und mit Naphtalin ausgeführte Versuche [1]) nachgewiesen wurde (siehe S. 178).

Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium und Schwefelammonium gehören ebenfalls zu den dissociationsfähigen Körpern, welche in Gasform nicht unzersetzt bestehen. Eine Mischung von 2 Vol. Ammoniakgas und 1 Vol. Schwefelwasserstoff gab bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniumsulfhydrat und 1 Vol. Ammoniak blieb frei [2]). Das Product dissociirte sich sehr rasch durch Temperaturerhöhung und schon bei 45° nahm die Gasmischung 3 Vol. ein [3]).

Krystallisirter Kalialaun [4]) dissociirt sich allmählich in einem verschlossenen Gefässe bei 100° nach dem Schmelzen, indem er zunächst nach und nach Krystallwasser abgiebt unter Ausscheidung der wahrscheinlich wasserfreien Verbindung in fester Form. Sodann scheidet

1) Alex. Naumann, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1871, **159**, 334; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1871, 646; Jahresber. für Chemie f. 1871, 38.

2) R. Engel und Moitessier, Compt. rend. **88**, 1201; Jahresber. für Chemie f. 1879, 130. — Bineau, Ann. chim. phys. 1839, **70**, 26.

3) R. Engel und Moitessier, a. a. O. u. Compt. rend. **88**, 1353; **89**, 96; Jahresber. für Chemie f. 1879, 131. — A. Horstmann, Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl. **6**, 74; Jahresber. für Chemie f. 1868, 184. — G. Salet, Compt. rend. **86**, 1080; Jahresber. für Chemie f. 1878, 122.

4) Alex. Naumann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, 456; Jahresber. für Chemie f. 1872, 241; f. 1877, 142.

sich aber in dem flüssigen Theil unter Einwirkung des frei gewordenen Wassers auch eine basische Verbindung von Thonerde, Kali, Schwefelsäure und Wasser ab, entsprechend der beobachteten Zersetzung von Kalialaunlösungen bei 100° (siehe S. 165).

Bezüglich der Dissociation von festen Körpern kann man[1]) nicht sagen, dass jede direct gebildete Verbindung bei einer gegebenen Temperatur einer durch eine bestimmte Spannkraft eines gasförmigen Spaltungsproducts begrenzten Zersetzung unterliege (vergl. auch die hinsichtlich der Dissociationsspannungen z. B. krystallwasserhaltiger Salze erhaltenen Ergebnisse im nächsten Kapitel S. 145). Damit dies geschehe, müssten die durch Wärme getrennten Bestandtheile des Körpers die Fähigkeit der Wiedervereinigung besitzen. In Wirklichkeit entsprechen die meisten direct erhaltenen Verbindungen dieser Bedingung. Aber in gewissen Fällen kann der Einfluss der Wärme den Zustand des Körpers ändern und ihn ungeeignet machen, Verbindungen einzugehen, welche er nach seiner Darstellung unter anderen Umständen bilden kann. So hat die Zersetzbarkeit des Kalkcarbonats stets gewisse Grenzen, wenigstens für Temperaturen, bei welchen die Kohlensäure unzersetzbar ist (vgl. das hiervon abweichende Beobachtungsergebniss im nächsten Kapitel S. 147), weil der reine Kalk, wie stark er auch erhitzt sein mag, stets die Fähigkeit bewahrt, sich mit Kohlensäure zu verbinden. Die Zersetzung des Magnesiahydrats wird begrenzt oder unbegrenzt sein, je nach den Temperaturverhältnissen, unter welchen man dieselbe bewirkt. Bei wenig hoher Temperatur bewahrt die aus der Verbindung abgeschiedene Magnesia die Eigenschaft, sich mit Wasser zu verbinden; das Magnesiahydrat ist sonach vergleichbar dem Calciumcarbonat. Aber bei einer hohen Temperatur verliert die Magnesia die Fähigkeit der Vereinigung mit Wasser, keine Wasserdampfspannung kann seiner Zersetzung eine Grenze stecken. Sonach ist bei hoher Temperatur das Magnesiahydrat vergleichbar dem Carbonat oder Sesquioxyd des Bleies, welch letzteres sich in Sauerstoff und Mennig zersetzt, der unfähig ist, sich wieder zu oxydiren, sich also unter dem Einfluss der Wärme verhält wie das Bleicarbonat und jede andere indirecte Verbindung von abscheidbaren Bestandtheilen, die man unter keiner Bedingung der Temperatur und des Drucks wiedervereinigen kann. Bringt man solche Körper auf die Temperatur des Beginns der Spaltung, so zersetzen sie sich vollständig, wenn man dieselben genügend lange auf dieser Temperatur erhält. Die Schnelligkeit dieser Zersetzung nimmt mit der Temperatursteigerung zu und wird durch keinen noch so grossen Druck des entbundenen Gases begrenzt.

Als Belege für die letztvorstehenden Ausführungen können noch gelten die Versuche über die Dissociation des rothen Quecksilber-

[1]) Nach H. Debray, Compt. rend. 86, 517; Jahresber. für Chemie f. 1878, 117.

oxyds[1]) und über die Zersetzung von Metallcarbonaten[2]) durch Wärme.

Weitere Erscheinungen bezüglich der Dissociation fester und flüssiger Verbindungen werden in dem nächstfolgenden Kapitel XIV besprochen und sind fernere bei der Verdampfung sich dissociirende feste und flüssige Verbindungen auch noch aufgeführt im Kapitel XV: „Abnorme Dampfdichten".

XIV. Dissociationsspannungen.

Spaltet sich ein Körper beim Uebergange in Gasform in lauter gasförmige Zersetzungsproducte, wie das Chloralhydrat (siehe S. 135) oder das carbaminsaure Ammonium (siehe S. 138), so entspricht jeder Temperatur eine bestimmte mit steigender Temperatur zunehmende Dissociationsspannung. Freilich stellt sich die Gleichgewichtsspannung mitunter erst nach sehr langer Zeit her. Dieser träge Eintritt der den jeweilig beständig erhaltenen Temperaturen zugehörigen Dissociationsspannungen, sowohl bei Temperaturerhöhung in zunehmendem, als bei Temperaturerniedrigung in abnehmendem Sinne, findet seine Erklärung in dem Umstande, dass bei der Zersetzung wie Rückbildung auch eine Umlagerung elementarer Atome erforderlich ist.

Die betreffenden Versuche über die Dissociationsspannungen sowie über die Zeitdauer der Dissociation und Rückbildung des carbaminsauren Ammoniums[3]) wurden unter den verschiedenartigsten Umständen angestellt: bei verschiedenen Temperaturen, bei verschiedenen anfänglichen Abständen der Spannung über und unter der Gleichgewichtsspannung, in Röhren von verschiedenen Dimensionen, bei verschiedener Ausdehnung des Beschlags von festem carbaminsauren Ammonium auf der Innenwand des Vacuums. Dieselben lieferten folgende Ergebnisse: 1) den Zersetzungsproducten des carbaminsauren Ammoniums, Kohlensäure und Ammoniak, kommt eine für jede Temperatur constante, wenn auch in ihrem, jedenfalls langsamen, Eintritt unter Umständen überaus verzögerte Dissociationsspannung als Gleichgewichtsspannung zu, bei welcher unter den verschiedensten sonstigen Verhältnissen in der nämlichen Zeit stets genau ebensoviel Moleküle des carbaminsauren Ammo-

[1]) J. Myers, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, 11; Jahresber. für Chemie f. 1873, 110, nebst Bemerkungen von H. Debray, Compt. rend. **77**, 123; Jahresber. für Chemie f. 1873, 111.

[2]) L. Joulin, Compt. rend. **76**, 1588; Jahresber. für Chemie f. 1873, 112.

[3]) Alex. Naumann, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1871, **160**, 12, 16; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1871, 781, 815; Jahresber. für Chemie f. 1871, 116.

niums zersetzt werden, als sich aus den Zersetzungsproducten zurückbilden.

Die nachstehenden Gleichgewichtsspannungen sind aus der graphischen Darstellung der Beobachtungswerthe von mehreren Versuchsreihen abgeleitet worden. Die Beobachtungen der den einzelnen Temperaturen zugehörigen Dissociationsspannungen wurden im Ganzen ebenso häufig bei rückgehender wie bei aufsteigender Gasspannung angestellt. Dabei zeigten sich die Werthe unabhängig davon, ob das Gleichgewicht nach einer Temperaturerhöhung durch vermehrte Zersetzung oder nach einer Temperaturerniedrigung durch vermehrte Rückbildung sich herstellte.

Dissociationsspannungen des carbaminsauren Ammoniums, $CH_6N_2O_2$.

Temperatur	Dissociations-spannung	Temperatur	Dissociations-spannung
— 15⁰	2,6 mm	26⁰	97,5 mm
— 10	4,8	28	110
— 5	7,5	30	124
0	12,4	32	143
+ 2	15,7	34	166
4	19	36	191
6	22	38	219
8	25,7	40	248
10	29,8	42	278
12	34	44	316
14	39	46	354
16	46,5	48	402
18	53,7	50	470
20	62,4	55	600
22	72	60	770
24	84,8		

2) Die Dissociationsspannungscurve des carbaminsauren Ammoniums ist eine stetige und zeigt einen bei steigenden Wärmegraden zunehmenden Spannungszuwachs für gleiche Temperaturerhebungen, wie die Dampfspannungscurven von festen und flüssigen Körpern. 3) Die Dissociation und Rückbildung des carbaminsauren Ammoniums geht überaus langsam vor sich, insofern der Eintritt der einer bestimmten Temperatur zugehörigen Gleichgewichtsspannung Stunden bis Tage in Anspruch nimmt, je nach dem Verhältniss der von dem festen carbaminsauren Ammonium gebotenen Oberfläche zum Rauminhalt des Vacuums, welch letzteres in

fingerdicken und höchstens 1,1 m langen Glasröhren über Quecksilber hergestellt wurde. 4) Die Zeitdauer nicht nur der Dissociation, sondern auch der Rückbildung des carbaminsauren Ammoniums wird bedeutend verkürzt durch Vergrösserung der Oberfläche des überschüssigen carbaminsauren Ammoniums. 5) Die Dissociationsgeschwindigkeiten und Rückbildungsgeschwindigkeiten sind unter sonst gleichen Verhältnissen um so kleiner, je mehr sich die jeweilige Spannung der Gleichgewichtsspannung steigend oder fallend nähert. 6) Die Dissociationsgeschwindigkeiten scheinen unter sonst gleichen Verhältnissen, worunter namentlich auch gleicher Abstand von der Gleichgewichtsspannung mit einbegriffen sein soll, bei höheren Temperaturen grösser zu sein als bei niederen; es wäre dies ein auch aus der mechanischen Gastheorie sich ebenfalls leicht folgerndes Ergebniss. 7) Die Erklärung der langen Dissociationszeit und Rückbildungszeit des carbaminsauren Ammoniums dürfte — abgesehen von dem für die Rückbildung erforderlichen gleichzeitigen Zusammentreffen von 2 Molekülen Ammoniak und 1 Molekül Kohlensäure in für die Vereinigung günstigen Bewegungszuständen — theilweise in der nothwendigen Umlagerung elementarer Atome bei der Zersetzung wie Rückbildung zu suchen sein und keineswegs in dem festen Aggregatzustande des carbaminsauren Ammoniums an sich, da die Zeitdauer der Verdampfung und Wiederverdichtung fester Körper eine sehr kurze ist (siehe Kapitel XVII, S. 178).

Die Dissociationsspannung eines festen Körpers, dessen Spaltungsproducte wie diejenigen des carbaminsauren Ammoniaks sämmtlich gasförmig sind, ist bei Gegenwart eines dieser Zersetzungsproducte stets kleiner als im leeren Raume, und zwar nimmt die Verminderung der Dissociationsspannung zu, wenn der Druck des im Ueberschuss vorhandenen Bestandtheils wächst. Dieses Verhalten, dessen theoretische Erklärung nahe liegt und welches der Verringerung und beziehungsweise Verhinderung der Dissociation der gelösten Eisenoxydsalze (siehe S. 161) oder des gelösten Alauns (siehe S. 165) durch überschüssige Säure entspricht, wurde erwiesen durch Versuche [1]) am carbaminsauren Ammoniak bei Temperaturen zwischen 17⁰ und 22⁰, bei welchen die Dissociationsspannung des carbaminsauren Ammoniaks im leeren Raum zwischen 50 und 70 mm beträgt [2]). Wenn der Druck eines Ueberschusses an Kohlensäure ungefähr das Doppelte der entsprechenden Dissociationsspannung im leeren Raum betrug, war diese Spannung auf etwa 40 Proc. herabgedrückt und bei dem 6 fachen Druck der Kohlensäure, bei etwa 400 mm auf etwa 20 Proc. des ursprünglichen Werthes. Bei Gegenwart von Ammoniak war die Dissociationsspannung schon auf etwa 40 Proc. des ursprünglichen Werthes gesunken, als der Druck des Ammoniaküber-

[1]) A. Horstmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876, 1625; Jahresber. für Chemie f. 1876, 104.

[2]) Nach Alex. Naumann, siehe S. 142.

schusses noch nicht $^3/_4$ der entsprechenden Spannung im leeren Raum betrug; bei dem doppelten Druck war die Spannung nur noch 10 Proc. und bei dem 6 fachen nur noch 2 bis 3 Proc. des ursprünglichen Werthes, kaum 2 mm. Indifferente Gase, wie z. B. atmosphärische Luft, bewirken keine merkliche Aenderung der Dissociationsspannung des carbaminsauren Ammoniaks.

Mit Chloralhydrat[1]) wurde die constante Zersetzungsspannung innerhalb der Beobachtungszeiten nicht erreicht. Die Spannung stieg allmählich bei 35° in 1 Stunde von 12 mm bis 17 mm, bei 46° in 2 Stunden von 18 mm bis 47,5 mm, bei 78° in 40 Minuten von 261 mm bis 296 mm. Diese höchsten bei den einzelnen Temperaturen beobachteten Spannungen sind nur als die untere Grenze der Maximalspannung anzusehen, der man sich bei längerem Erwärmen immer mehr nähern würde. Weitere Beobachtungen[2]) ergaben die Dissociationsspannung des Chloralhydrats bei 100° und 60° zu ungefähr 880 mm und 146 mm.

Fernere vergleichende Versuche[3]) lieferten folgende Ergebnisse:

Chloralhydrat		Wasserfreies Chloral	
Temperatur	Dissociations-spannung	Temperatur	Dampf-spannung
17,2°	8 mm	17°	33 mm
17,9	9,5	17,8	35,4
34,8	26,8	35	77,9
46,2	58	46,4	124,3
64,3	166,2	64,5	249,7
77,7	323,2	77,9	430,8

Das Chloralhydrat erforderte ziemlich lange Zeit bis das Quecksilber nahezu still stand. Doch wurden nicht so bedeutende Unterschiede bemerkt wie die oben aufgeführten.

Zur Ermittelung der Dissociationsspannung des Chlorhydrats[4]) wurde auf das Quecksilber etwas Schwefelsäure gebracht, wonach ersteres nicht merklich angegriffen wurde und sich folgende Werthe ergaben:

[1]) Alex. Naumann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876, 823; Jahresber. für Chemie f. 1876, 106.

[2]) Moitessier und R. Engel, Compt. rend. 88, 861; Jahresber. für Chemie f. 1879, 127.

[3]) Moitessier und R. Engel, Compt. rend. 1880, 90, 97.

[4]) Isambert, Compt. rend. 86, 481; Jahresber. für Chemie f. 1878, 123.

Temperatur	Spannung	Temperatur	Spannung
0^0	230 mm	$8{,}8^0$	772 mm
3,3	375	9,1	776
3,6	400	9,5	793
5	481	10,1	832
5,7	530	11	950
5,9	545	11,5	1015
6,6	571	11,7	1032
7,2	595	12,9	1245
7,6	644	14,5	1400
8	671		

Auch feste Verbindungen, deren Zersetzungsproducte nicht alle, sondern nur zum Theil gasförmig sind, verhalten sich ähnlich. Krystallwasserhaltige Salze, kohlensaurer Kalk, die Verbindungen von Ammoniak mit Chlorcalcium und andere lassen im Vacuum eine mit der Temperatur zunehmende Spannung des gasförmigen Zersetzungsproducts Kohlensäure, Wasserdampf oder Ammoniak erkennen. Beim Wiederabkühlen nimmt auch die Dissociationsspannung wieder ab in Folge stattfindender Rückbildung. Doch ist es zweifelhaft, ob sich in allen Fällen die Gleichgewichtsspannung wirklich feststellen lässt. Aus theoretischen Gründen sollte zwar z. B. einem wasserhaltigen Salze bei gleicher und gleichbleibender Beschaffenheit in allen seinen Theilen für jede Temperatur eine ganz bestimmte Dampfspannung zukommen. Aber die durchweg gleiche und gleichbleibende Beschaffenheit lässt sich praktisch wohl kaum erreichen oder festhalten. Indem nämlich beim Erwärmen Wasser abgegeben und von anfangs entwässerten Theilen theilweise auch wieder aufgenommen wird, ändert sich fortwährend der Zustand des erwärmten Krystalls oder Salzes und damit auch die Dampfspannung, wie das Verhalten des Kupfervitriols [1]) lehrt. Setzt man nämlich einen im Vacuum befindlichen Kupfervitriolkrystall der Temperatur des Dampfes von siedendem Alkohol aus, so färben sich, bei hinreichender Grösse des Krystalls im Vergleich zum Rauminhalt des Vacuums, zunächst einzelne Stellen weiss, und zwar vorwiegend diejenigen, welchen durch ihre Berührung mit dem Quecksilber oder der Glasrohrwand zuerst die Wärme zugeführt wurde. Unter allmählich langsamer werdender Zunahme der Spannung breiten sich die hellen Stellen immer mehr aus und entstehen auch an vorher unangegriffenen Theilen der Krystalloberfläche. Aber

[1]) Alex. Naumann, Ber. d. deutsch. chem Ges. 1874, 1573; Jahresber. für Chemie f. 1874, 105.

selbst nach stundenlanger Beobachtung wächst die Spannung immer noch, wenn auch sehr langsam, während das Weiss der ursprünglich angegriffenen Stellen in ein Schmutzigweiss bis Grünweiss übergegangen, dagegen der Krystall bis in grössere Tiefe angegriffen worden ist. Dabei kann es vorkommen, dass einzelne Flächen des Krystalls ganz blau geblieben sind und dass bei Wiederholung des Versuchs nach vorherigem langsamen Erkalten, wodurch sich die angegriffenen Stellen wieder bläulich färbten, gerade die früher unveränderten Flächen nun in erster Linie in Anspruch genommen werden. Die erwähnte Dunkelung der früheren Angriffspunkte der Zersetzung in Folge der Wiederaufnahme von Wasser bei fortwährender Zunahme der Dampfspannung lehrt, dass dem wasserärmeren Kupfersulfat eine niedere Spannung zukommt, als dem noch nicht entwässerten Kupfervitriol[1]), und dass von einer Gleichgewichtsspannung erst dann die Rede sein könnte, wenn durch theilweise Entwässerung der noch unzersetzten Krystalltheile und durch Wiederaufnahme von Wasser von Seiten der vorher und stärker entwässerten der Zustand der einzelnen Theile der Salzmasse ein ganz gleichmässiger geworden wäre, wozu wochen- oder sogar monatelanges Erwärmen auf die nämliche Temperatur erforderlich sein würde. Ist der Krystall verhältnissmässig klein, aber immerhin noch bedeutend grösser als nöthig wäre, um den dargebotenen Raum vollständig mit Wasserdampf bei gegebener Temperatur zu sättigen, so wird sehr rasch die ganze Oberfläche angegriffen, um aber dann ebenfalls bei fortwährend steigender Dampfspannung allmählich wieder dunkler zu werden. Nach stundenlangem Erhitzen geht die Zunahme der Spannung so langsam vor sich, dass man versucht sein könnte, den Eintritt eines Gleichgewichtszustandes anzunehmen. Von der Irrigkeit einer solchen Annahme konnte man sich jedoch überzeugen durch geduldige längere Beobachtung bei freilich schwierig zu erhaltender, lange Zeit ganz gleichbleibender Temperatur, oder durch eine geringe Temperaturerniedrigung, welche keine Abnahme, sondern nach einiger Zeit eine Zunahme der Spannung ergab, zum Beweise, dass bei der vorhergehenden höheren Temperatur ein Gleichgewicht noch nicht erreicht war. Wie bei den nämlichen Temperaturen in verschiedenen Versuchsreihen die nach gleichen Zeiten eintretenden Dampfspannungen nicht übereinstimmen, so sind dieselben auch bei Wiederholung des Versuchs mit der nämlichen eingeführten Salzmenge verschieden. Die stärkste Veränderung der Gestalt und Structur tritt durch Wiederaufnahme von Wasser nach dem Erkalten ein. Bei Wiederholung des Versuchs ergiebt sich dann unter sonst gleichen Versuchs-

[1]) Für die geringere Dissociationsspannung des schon wasserärmeren Salzes sprechen auch Beobachtungen von H. Precht und K. Kraut, Ann. Chem. 178, 129; Jahresber. für Chemie f. 1875, 91, am Gyps, am schwefelsauren Cadmiumoxyd, am schwefelsauren Eisenoxydul, am schwefelsauren Eisenoxydulammoniumoxyd, am Ammoniak- und Kalialaun, wonach für ein gleich grosses Vacuum mit der Salzmenge die Wasserdampfspannung steigt.

bedingungen für die nämliche Temperatur rascher die gleiche und dann eine höhere Dampfspannung. Leitet man das Erkalten so, dass das Wasser sich nicht oben im Vacuum niederschlägt und dann nach und nach von dem Krystall unter Bildung vielfacher Erhebungen und Zerklüftungen wieder aufgenommen wird, sondern dass dasselbe möglichst zwischen der Glasrohrwand und dem aufsteigenden Quecksilber eingeschlossen und so der Einwirkung auf den Krystall entzogen wird, so bleibt letzterer seiner früheren Beschaffenheit näher und giebt bei wiederholtem Erwärmen ähnlichere Dampfspannungsverhältnisse. Schon bei gewöhnlichen Zimmertemperaturen zeigten klare, ringsum gut ausgebildete Krystalle mit scharfen Kanten und glatten Flächen eine geringere Spannung, als weniger gut ausgebildete oder gar mit Bruchflächen behaftete Krystalle. Auch ging in den einzelnen Versuchsreihen beim Wiederabkühlen von höherer Temperatur auf gewöhnliche die Spannung nie wieder auf den niedrigen Betrag des über gewöhnliche Temperatur noch nicht erwärmten und dadurch in seiner ursprünglichen Structur und Beschaffenheit noch nicht wesentlich veränderten Krystalls zurück.

Auch Untersuchungen [1]) am Chlorcalciumammoniak, bei welchem die graphische Darstellung der Beobachtungen für steigende und fallende Temperatur ganz verschiedene Curven ergab, und am Calciumcarbonat, welches bei gleicher Temperatur Druckverschiedenheiten sowie plötzliche Verzögerungen im Anwachsen des Drucks oder abwechselndes Ab- und Zunehmen desselben ohne merkliche Temperaturschwankungen zeigte, weisen darauf hin, dass sich bei der Dissociation fester Körper in einen starren und einen gasigen Stoff gewöhnlich nicht die einfachen Gesetze beobachten lassen, wie sie in vollkommenster Weise bei der einfachen Spaltung gasförmiger Verbindungen in nur gasförmige Producte hervortreten (s. S. 115 ff.), und welchen noch diejenigen festen Verbindungen am nächsten kommen, die wie das carbaminsaure Ammonium (siehe S. 142) bei der Spaltung durch Wärme ausschliesslich gasförmige Producte liefern.

Dagegen ist die Gleichgewichtsspannung der beiden Verbindungen des Ammoniaks mit Chlorsilber [2]) nur von der Temperatur und nicht von dem Grade der Sättigung oder Zersetzung abhängig. Die folgende Tabelle enthält die Werthe des Gleichgewichtsdrucks beider Verbindungsstufen für die Temperaturen, über welche sich die Versuche erstreckten, gemäss einer nach dem gesammten Beobachtungsmaterial entworfenen graphischen Darstellung:

[1]) A. F. Weinhold, Pogg. Ann. **149**, 217; Jahresber. für Chemie f. 1873, 113.

[2]) A. Horstmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876, 756; Jahresber. für Chemie f. 1876, 103. Aus früheren Beobachtungen von F. Isambert, Compt. rend. **64**, 1259, ergiebt sich das gleiche Resultat.

Temperatur	Dissociationsspannung von $AgCl, 3\,NH_3$		Dissociationsspannung von $2\,AgCl, 3\,NH_3$	
	Druck in Millimetern			
6°			22,0	1,4
7			23,4	1,5
8	432	14	24,9	1,6
9	446	19	26,5	1,7
10	465	26	28,2	1,8
11	491	29	30,0	1,9
12	520	31	31,9	2,0
13	551	33	33,9	2,1
14	584	34	36,0	2,3
15	618	35	38,3	2,6
16	653	35	40,9	2,8
17	688	35	43,7	2,9
18	723	35	46,6	3,0
19	758	35	49,6	3,0
20	793	36	52,6	3,0
21	829		55,6	

Die Dissociationsspannungen scheinen bei der nämlichen Temperatur unter sonst ähnlichen Verhältnissen um so geringer zu sein, je grösser die Verbindungswärme ist, wie nachfolgende Zusammenstellung andeutet.

Dissociationsspannungen und Bildungswärmen[1]).

Bildungsvorgang der Verbindung	Bildungswärme	Temperatur für eine Dissociationsspannung von 760 mm
$PdJ_2, 2\,NH_3 + 2\,NH_3 = PdJ_2, 4\,NH_3$	25 760 cal	110°
$PdJ_2 + 2\,NH_3 = PJ_2, 2\,NH_3$	34 000	235
$PdCl_2, 2\,NH_3 + 2\,NH_3 = PdCl_2, 4\,NH_3$	31 120	210
$ZnCl_2, 2\,NH_3 + 2\,NH_3 = ZnCl_2, 4\,NH_3$	23 800	89
$MgCl_2, 2\,NH_3 + 4\,NH_3 = ZnCl_2, 6\,NH_3$	26 140,2	142
$CaCl_2 + 2\,NH_3 = CaCl_2, 2\,NH_3$	28 060	180

[1]) Isambert, Compt. rend. 1880, **91**, 770.

Die Dicarbonate der Alkalien [1]) zersetzen sich im Vacuum durch Wärme. Für trocknes Natriumdicarbonat wird die Dissociation von 25⁰ bis 30⁰ merklich; bei 100⁰ hatte es nach 4 Stunden 20 Proc. seines Gewichts verloren; nachdem nach 18 Stunden die Temperatur von 100⁰ auf 115⁰ gestiegen war, betrug der Gewichtsverlust 36,52 Proc., die vollständige Umwandlung in neutrales Carbonat verlangt 36,9 Proc. Für feuchtes Natriumdicarbonat ist die Dissociation um so rascher, je mehr Wasser zugegen ist. Bei Gegenwart der vierfachen Wassermenge waren bei 26⁰ im theilweisen Vacuum von 300 bis 400 mm durch die Verdunstung des Wassers bis zur Trockne $^4/_5$ des ursprünglichen Salzes zersetzt worden. Krystalle von feuchtem Dicarbonat mit 8 Proc. Wasser enthielten nach dem Trocknen in einem Luftstrom von 36⁰ bis 40⁰ zwischen 6 und 7 Proc. neutrales Carbonat. — Das trockene Kaliumdicarbonat zersetzt sich weniger rasch als das Natriumsalz. Bei 25⁰ bis 30⁰ wird die Dissociation merklich; bei 100⁰ hatte es nach 4 Stunden 0,2 Proc. verloren und nachdem in weiteren 24 Stunden die Temperatur auf 110⁰ gestiegen war, hatte es 4,3 Proc. verloren, was 18,1 Proc. CO_3K_2 entspricht. Das feuchte Kaliumdicarbonat zersetzt sich selbst bei gewöhnlichem Druck und rasch durch Trocknen bei Gegenwart von Wasser, wie das feuchte oder gelöste Natriumdicarbonat.

Gesättigte Lösungen der Dicarbonate der Alkalien und des Ammoniaks zeigten [2]) folgende Spannungen, denen die unter gleichen Umständen beobachtete Spannung des reinen Wassers beigefügt ist:

Spannungen gesättigter Lösungen der Alkalidicarbonate.

Sättigungs-temperatur	Saures kohlens. Kalium	Saures kohlens. Natrium	Saures kohlens. Ammonium	Wasser
15⁰	460 mm	120 mm	120 mm	0 mm
30	—	282	212	70
40	—	484	356	128
50	—	750	563	187

Für das Baryumcarbonat beträgt bei der Hitze eines mit Holzkohle gespeisten Glühofens der Minimalwerth der Kohlensäurespannung 22 mm Quecksilberhöhe [3]).

[1]) A. Gautier, Compt. rend. **83**, 275; Jahresber. für Chemie f. 1876, 107.
[2]) H. C. Dibbits, Journ. prakt. Chem. (2) **10**, 417 bis 443; Jahresber. für Chemie f. 1874, 99.
[3]) Isambert, Compt. rend. **86**, 332; Jahresber. für Chemie f. 1878, 124.

Für den Kalkspath waren folgende Zersetzungsspannungen angegeben worden[1]: bei 440° unmerklich; bei 860° 85 mm; bei 1040° 510 bis 520 mm. Dieselben sollten constant und unabhängig von dem Zustande der Zersetzung sein. Daher war sogar ein Dissociationspyrometer auf diese Eigenschaften gegründet worden[2], bei welchem die Dissociationsspannungen des gepulverten Marmors durch ein Manometer angezeigt wurden und als Maassstab für die zu untersuchende Temperatur gelten sollten. Durch die S. 145 ff. und insbesondere S. 147 erwähnten Beobachtungen werden die vorstehenden Angaben widerlegt.

Das Iridiumoxyd[3] zeigte folgende Dissociationsspannungen:

Temperatur	Dissociationsspannungen
822,8°	5 mm
1003,3	203,3
1112,0	710,7
1139,0	745,0

Nimmt man bei einer bestimmten Temperatur und Spannung Sauerstoff weg mittelst der Geissler'schen Pumpe, so stellt sich die anfängliche Spannung wieder her, so lange noch unzersetztes Iridiumoxyd übrig ist. Steigt die Temperatur über 1139° hinaus, so übertrifft die Spannung in Folge der Dissociation bald diejenige der Atmosphäre und der Sauerstoff entwickelt sich rasch durch das Quecksilber hindurch. Da die Spannung des Sauerstoffs in der Luft ungefähr 152 mm beträgt, so folgt aus obigen Zahlen, dass bei einer noch unterhalb 1000° liegenden Temperatur und bei jeder höheren das Iridiumoxyd sich in freier Luft zersetzt, das Iridium also unoxydirbar ist.

XV. Abnorme Dampfdichten.

Ein dissociationsfähiger gas- oder dampfförmiger Körper muss nach den in den vorausgegangenen Abschnitten enthaltenen Erörterungen bezüglich der Dampfdichte folgendes Verhalten zeigen. Vor dem Eintritt der Dissociation besitzt er die ihm nach seiner Zusammensetzung zukom-

[1] H. Debray, Compt. rend. 64, 603; Jahresber. für Chemie f. 1867, 85.

[2] A. Lamy, Compt. rend. 69, 347; Jahresber. für Chemie f. 1869, 134.

[3] H. Sainte-Claire Deville und H. Debray, Compt. rend. 87, 441; Jahresber. für Chemie f. 1878, 124.

mende normale Dampfdichte d. Während des Temperaturintervalls der Dissociation ergiebt sich eine fortwährend abnehmende Dampfdichte, wie sie einem Gemenge seines eigenen, bei steigender Temperatur in stets geringerer relativer Menge auftretenden Dampfes mit den Dämpfen der sich mit steigender Temperatur stets vermehrenden Zersetzungsproducte zukommen muss. Oberhalb der Temperatur der vollendeten Dissociation tritt die Dampfdichte des Gemisches der Zersetzungsproducte $\frac{d}{n}$ auf, wo n die Anzahl der Moleküle bezeichnet, in welche sich ein Molekül der Verbindung spaltet. Einen thatsächlichen Beleg hierfür liefert das Verhalten des Bromwasserstoff-Amylens, dessen Dampfdichte man vor, während und nach dem Eintritt der Dissociation, wie die S. 122 befindliche Tabelle zeigt, für eine fortlaufende Reihe von Temperaturen beobachtet hat. Das Verhalten auch der übrigen dissociationsfähigen Körper stimmt hiermit überein, soweit man ihre Dampfdichten untersucht hat.

Während des Temperaturintervalls der Dissociation nimmt die Dampfdichte stetig aber nicht gleichmässig ab, wie aus dem theoretisch erschlossenen Verlauf der Dissociation folgt und wie es die Beobachtungsreihen für Untersalpetersäure (siehe S. 117) und für Jod (siehe S. 120) in hervortretendster Weise zeigen. Für gleiche Temperaturerhebungen ist die Abnahme der Dampfdichte von der beginnenden bis zur halbvollendeten Dissociation, d. i. bis zur eigentlichen Zersetzungstemperatur, eine fortwährend grössere und von da ab bis zur Vollendung der Dissociation eine fortwährend kleinere. Wollte man die mit steigender Temperatur in der dargelegten Weise zunehmende Zersetzung leugnen, so müsste man für den Dampf der dissociationsfähigen Körper einen mit steigender Temperatur stets rascher zunehmenden, ein Maximum erreichenden und dann wieder bis zum constanten allgemeingiltigen Werth immer langsamer abnehmenden Ausdehnungscoëfficienten annehmen. Man [1]) hat dies in der That gethan, musste aber das Maximum des Ausdehnungscoëfficienten allerdings „très-curieux“ finden, da der Erklärungsgrund mangelt, wenn man eine allmähliche Zersetzung in Abrede stellt. Diese sonst unerklärliche, scheinbare Veränderlichkeit des Ausdehnungscoëfficienten und ihr Gesetz findet in der thatsächlich nachgewiesenen Zersetzung der betreffenden Körper und in dem theoretisch und thatsächlich erkannten Verlauf derselben ihre vollständig befriedigende Erklärung. Somit kann über den Grund der sogenannten abnormen Dampfdichten der S. 117 ff. betrachteten Körper kein Dunkel mehr bestehen.

[1]) H. Deville und L. Troost, Compt. rend. **64**, 237 ff.; Jahresber. für Chemie f. 1867, 178; f. 1868, 75 für den Untersalpetersäuredampf (vgl. S. 116 ff.); L. Troost, Compt. rend. **91**, 56; Jahresber. für Chemie f. 1880, 28, und Berthelot, Compt. rend. **91**, 77; Jahresber. für Chemie f. 1880, 29 für den Joddampf (vgl. S. 120). Bei diesem Anlass mag besonders darauf hingewiesen werden, dass nach V. Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, 2022; Jahresber. für Chemie f. 1880, 32, die Unveränderlichkeit des Ausdehnungs-

Sogenannte abnorme Dampfdichten, welche einen einfachen Bruchtheil der für die unzersetzte Verbindung berechneten normalen ausmachen, sind ferner noch beobachtet worden: für den Salmiak [1]), NH_4Cl, entsprechend der Spaltung in $NH_3 + HCl$; für das Ammoniumbromid [1]), NH_4Br, entsprechend der Spaltung in $NH_3 + HBr$; für das Ammoniumjodid [1]), NH_4J, entsprechend der Spaltung in $NH_3 + HJ$; für das Ammoniumcyanid [2]), NH_4Cy, entsprechend der Spaltung in $NH_3 + HCy$; für das Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium [3]), NH_5S, entsprechend der Zersetzung in $NH_3 + H_2S$; für das Schwefelammonium [4]), $(NH_4)_2S$, entsprechend der Zersetzung in $NH_3 + NH_3 + H_2S$; für das carbaminsaure Ammonium [5]), $CN_2H_6O_2$, entsprechend der Zersetzung in $NH_3 + NH_3 + CO_2$; für das salzsaure Aethylamin [6]), $NH_2(C_2H_5)HCl$, entsprechend der Spaltung in $NH_2(C_2H_5) + HCl$; für das salzsaure Anilin [6]), $NH_2(C_6H_5)HCl$; entsprechend der Spaltung in $NH_2(C_6H_5) + HCl$; für das Chlorphosphonium [7]), PH_4Cl, entsprechend der Spaltung in $PH_3 + HCl$; für das Bromphosphonium [8]), PH_4Br, entsprechend der Spaltung in $PH_3 + HBr$; für das Jodphosphonium [9]), PH_4J, entsprechend der Spaltung in $PH_3 + HJ$; für den Trichlormethyläther [10]), C_2Cl_6O, entsprechend der Zersetzung in $CCl_4 + COCl_2$, in Kohlenstofftetrachlorid und Kohlenoxychlorid.

coëfficienten der Gase auch bei sehr hohen Temperaturen bis jetzt für folgende Gase und Dämpfe ermittelt ist, soweit dieselben keine Dissociation erleiden:

Tellur	(Deville und Troost);
Schwefel	(Deville und Troost; V. und C. Meyer);
Stickstoff, Sauerstoff, Quecksilber, Arsenige Säure	(V. und C. Meyer);
Salzsäure, Kohlensäure	(Crafts);
Wasserstoff	(V. Meyer und H. Züblin).

[1]) Bineau, Ann. chim. phys. 1838, 68, 440; H. Sainte-Claire Deville und Troost, Compt. rend. 56, 895; Jahresber. für Chemie f. 1863, 17. Siehe auch S. 153 u. 154.

[2]) Bineau, Ann. chim. phys. 1839, 70, 264; H. Deville und Troost, Compt. rend. 56, 895; Jahresber. für Chemie f. 1863, 17.

[3]) Bineau, Ann. chim. phys. 1838, 68, 435; H. Deville und L. Troost, Compt. rend. 56, 895; Jahresber. für Chemie f. 1863, 17. Siehe auch S. 153.

[4]) Bineau, Ann. chim. phys. 1839, 70, 262. Siehe auch S. 139.

[5]) Siehe S. 138.

[6]) H. Deville und L. Troost, Compt. rend. 56, 895; Jahresber. für Chemie f. 1863, 17.

[7]) Bineau, Ann. chim. phys. 1838, 68, 433.

[8]) Bineau, Ann. chim. phys. 1838, 68, 431.

[9]) Bineau, Ann. chim. phys. 1838, 68, 430.

[10]) Regnault, Ann. chim. phys. 1839, 71, 403.

Die bei höheren Temperaturen ausgeführten Dampfdichtebestimmungen vorbenannter Körper sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Dampfdichte vollständig dissociirter Verbindungen [1]).

Substanz	Temperatur	Dampfdichte gefunden	Dampfdichte berechnet für
Chlorammonium, NH_4Cl	350°	1,01	0,93 $NH_3 + HCl$
„ „	1040	1,00	
Bromammonium, NH_4Br	440	1,67	1,70 $NH_3 + HBr$
„ „	860	1,71	
Jodammonium, NH_4J	440	2,59	2,50 $NH_3 + HJ$
„ „	860	2,78	
Ammoniumsulfhydrat, NH_5S	56,7	0,89	0,88 $NH_3 + H_2S$
Cyanammonium, NH_4Cy	100	0,79	0,76 $NH_3 + HCy$
Salzsaures Aethylamin, $NH_2(C_2H_5)HCl$	350	1,44	1,41 $NH_2(C_2H_5) + HCl$
Salzsaures Anilin, $NH_2(C_6H_5)HCl$. .	350	2,19	1,83 $NH_2(C_6H_5) + HCl$

Dass die scheinbare Dampfdichte eines Körpers in Wirklichkeit die Dichte eines Gemenges von Zersetzungsproducten sein könne, haben schon Bineau und Gerhardt [2]) ausgesprochen; später unabhängig von einander H. Kopp [3]), Kekulé [4]) und Cannizzaro [5]); Kekulé erinnerte zugleich an das Teträthylammoniumjodid [6]), das beim Erhitzen zu Triäthylamin und Jodäthyl zerfällt, welche beiden Körper zu gesonderten Schichten überdestilliren, aber sich dann bald wieder zu der ursprünglichen Verbindung vereinigen, so dass es den Anschein haben kann, als ob diese Verbindung ohne Zersetzung flüchtig sei.

[1]) H. Sainte-Claire Deville und L. Troost, Compt. rend. 56, 895; Jahresber. für Chemie f. 1863, 17.

[2]) Vgl. Kopp, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1858, 105, 393 und 1863, 127, 113, Anmerkung; Jahresber. für Chemie f. 1857, 61, Anmerkung, u. f. 1859, 27.

[3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 1858, 105, 390 bis 394; Jahresber. für Chemie f. 1857, 61.

[4]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 1858, 106, 143, Anmerkung; Jahresber. für Chemie f. 1857, 61, Anmerkung, f. 1859, 27.

[5]) Jahresber. für Chemie f. 1858, 12, Anmerkung, f. 1859, 27.

[6]) Vgl. Kopp, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1863, 127, 113, Anmerkung; Kekulé, Organ. Chemie 1861, 1, 446, 463.

Später wurde das Zerfallen des Salmiaks durch Hitze in Salzsäure und Ammoniak durch Diffusionsversuche von Pebal[1]) nachgewiesen, deren Ergebnisse nachher unter noch weniger Zweifeln Raum gebenden Versuchsbedingungen von Than[2]) bestätigt wurden. Than[3]) wies zugleich durch einen eigens dazu construirten Apparat nach, dass Salzsäure und Ammoniak sich zwischen 350° und 360° nicht verbinden, während zwischen 330° und 340° Verbindung stattfinden kann.

Unter den Körpern, deren abnorme Dampfdichte als auf einem Zerfallen durch Hitze beruhend erkannt ist, befinden sich solche, welche überhaupt nicht unzersetzt in Dampfform bestehen können und deshalb schon bei der Verflüchtigung vollständige Zersetzung erleiden. Hierher gehört z. B. das Chloralhydrat (siehe S. 135), das carbaminsaure Ammonium (siehe S. 138), das Schwefelammonium (siehe S. 139). Diejenigen durch Hitze zerfallenden Körper von gasförmigen Zersetzungsproducten aber, welche bei niederen Temperaturen unzersetzt Gasform annehmen können, werden durchgehends die Erscheinung der Dissociation, der theilweisen, mit der Temperatur nach den S. 109 ff. erörterten Gesetzen vorschreitenden Zersetzung zeigen, wie dies für die umfassender und genauer untersuchten thatsächlich erwiesen ist.

Nach den Anschauungen der mechanischen Wärmetheorie wie nach Versuchsergebnissen ist die Folgerung gerechtfertigt, dass durch Hitze alle Verbindungen zersetzbar sind und zwar in letzter Linie in die einzelnen elementaren Atome zerfallen werden, wenn die Temperatur dermaassen gesteigert wird, dass in Folge der hohen lebendigen Kraft der einzelnen Atome die zwischen denselben herrschende Anziehung vollständig überwunden wird. Das Beispiel der Untersalpetersäure (s. S. 118) lehrt, wie eine Verbindung bei steigender Temperatur allmählich in noch zusammengesetzte, aber zweifellos freie Verwandtschaftseinheiten zeigende Atomgruppen sich spalten kann. Dasjenige des Jods (siehe S. 119) zeigt, wie selbst ein elementares bei niedrigen Temperaturen beständiges zweiatomiges Gasmolekül, bei hohen Temperaturen sehr allmählich in die beiden es zusammensetzenden Elementatome zerfällt, die von nun an als einatomige Moleküle sich selbständig einzeln für sich bewegen. Aus der Dampfdichte des Quecksilbers geht hervor, dass für diesen Körper bei den Temperaturen der Dichtemessungen die zwischen den elementaren Atomen herrschende Anziehung in Folge der lebendigen Kraft der einzelnen Atome schon vollständig überwunden war. Es giebt in dieser Hinsicht die Zersetzungstemperatur in der ihr entsprechenden lebendigen Kraft der Atombewegungen zugleich einen Anhalt zur Beurtheilung des

[1]) Jahresber. für Chemie f. 1862, 5; Ann. d. Chem. u. Pharm. **123**, 199; Chem. Centralbl. 1862, 784.

[2]) Jahresber. für Chemie f. 1864, 79; Ann. d. Chem. u. Pharm. **131**, 138. Chem. Centralbl. 1865, 91.

[3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 1864, **131**, 131 bis 134; Chem. Centralbl. 1865, 89; Jahresber. f. Chemie f. 1864, 77.

Widerstandes, welchen verschiedene Körper zersetzenden Einflüssen entgegenstellen, zur Beurtheilung der Stärke, mit welcher die Bestandtheile verschiedener Verbindungen sich anziehen, da bei alleiniger Einwirkung der Wärme der störende Einfluss anderer Körper ausgeschlossen ist.

Eine abnorme, und zwar eine grössere Dampfdichte als die normale, zeigen auch die Dämpfe aller untersuchten Flüssigkeiten in der Nähe des Siedepunkts bis zu 30° bis 40° über demselben, ja der Essigsäuredampf bis zu 100° über dem Siedepunkt, von wo ab dann die normale Dampfdichte eintritt. Die Art der Abnahme dieser zu hohen Dichte mit steigender Temperatur zeigt die Eigenthümlichkeiten, welche dem Dissociationsgang (siehe S. 109 u. 126) sich zersetzender Gase entsprechen. Daher darf angenommen werden, dass die Abweichungen von der normalen Dichte wesentlich wenigstens mitbedingt sind dadurch, dass in der Nähe der Siedetemperatur hin und wieder noch Gruppen der bei höherer Temperatur für sich bestehenden Moleküle ein einziges physikalisches Molekül bilden. Daneben dürfte die Annahme zulässig erscheinen, dass gleichzeitig, wenn auch in untergeordneter Weise, eine in der mittleren Entfernung der Moleküle noch stattfindende Molekularanziehung sich geltend macht.

Essigsäure[1]		Buttersäure		Anisöl	
Theoret. Gasdichte 2,08 Siedepunkt 119°		Theoret. Gasdichte 3,04 Siedepunkt 157°		Theoret. Gasdichte 5,18 Siedepunkt 232°	
Temperatur	Dampfdichte	Temperatur	Dampfdichte	Temperatur	Dampfdichte
125°	3,20	177°	3,68	245°	5,98
130	3,12	208	3,44	260	5,73
140	2,90	228	3,22	270	5,64
150	2,75	249	3,10	325	5,22
160	2,48	261	3,07	338	5,19
171	2,42	290	3,07		
190	2,30	310	3,07		
200	2,22	330	3,07		
219	2,17				
230	2,09				
250	2,08				
300	2,08				

[1]) Cahours, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1845, **56**, 176; Pogg. Ann. 1845, **65**, 422 (aus Compt. rend. **20**, 51). Cahours hat auch Bestimmungen der

Ameisensäure[1]).

Theoretische Gasdichte 1,59; Siedepunkt 101°.

Temperatur	Druck	Dichte	Temperatur	Druck	Dichte
99,5°	690 mm	2,52	111,5°	690 mm	2,25
99,5	662	2,44	111,5	690	2,22
99,5	557	2,34	115,5	649	2,20
101,0	693	2,44	115,5	640	2,16
101,0	650	2,41	124,5	670	2,06
105,0	691	2,35	124,5	640	2,04
105,0	630	2,32	184,0	750	1,68
108,0	687	2,31	216,0	690	1,61

Wasser[2])			Aether[2])		
Theoret. Gasdichte 0,622; Siedepunkt 100°.			Theoret. Gasdichte 2,557; Siedepunkt 35°.		
Temperatur	Druck	Dichte	Temperatur	Druck	Dichte
108,8°	752,7 mm	0,653	39,7°	762,9 mm	2,649
129,1	740,3	0,633	46,1	764,5	2,662
175,4	764,1	0,625	52,2	740,5	2,639
200,2	755,9	0,626	53,7	745,0	2,651
			66,1	754,3	2,649
			81,1	762,6	2,610
			93,1	762,4	2,603
			102,8	756,2	2,597
			115,3	755,8	2,578
			130,6	756,7	2,583
			132,6	742,5	2,566
			204,5	757,1	2,565

Dampfdichte von Abkömmlingen der Essigsäure ausgeführt, Jahresber. für Chemie f. 1863, 36; Ann. d. Chem. u. Pharm. **128**, 69 bis 72 (aus Compt. rend. **56**, 900), welche darauf hinweisen, dass, wenn im Dampf der Essigsäure das basische Wasserstoffatom durch einen ähnlich functionirenden Körper (Methyl, Aethyl, Amyl, Acetyl) ersetzt wird, die Anomalie in der Dampfdichte verschwindet, während sie in weniger stark hervortretender Weise fortdauert, wenn Wasserstoff im Radikal (durch Chlor) ersetzt wird, und sich in viel schwächerem Grade bei der Thiacetsäure zeigt, d. h. wenn man den ausserhalb des Radikals stehenden Sauerstoff durch Schwefel ersetzt.

[1]) Bineau, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1846, **60**, 160.

[2]) Aug. Horstmann, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1868, Suppl. **6**, 63 u. 64.

Ameisensäure-Propylester[1]).

Druck	Temperatur und zugehörige Dampfdichten				
	$35{,}0^0$	$65{,}29^0$	$80{,}15^0$	$99{,}4^0$	128^0
200 mm	3,2267	2,9892	2,9842	2,9632	2,9708
300		3,0181	3,0014	2,9802	2,9780
400		3,0469	3,0257	2,9992	2,9884
500			3,0490	3,0186	2,9985
600			3,0538	3,0258	3,0075
700			3,0596	3,0299	3,0150
800				3,0340	3,0230

Sogar das unter gewöhnlichen Verhältnissen gasförmige Chlor zeigt nach den Seite 84 gelegentlich schon mitgetheilten Versuchswerthen eine etwas zu grosse und erst gegen 200^0 streng normale Dichte.

Aus den vorliegenden Beobachtungen ist zu schliessen[2]), dass die Aenderung der Dampfdichten mit dem Druck in entsprechender Weise verläuft wie bei sich dissociirenden Körpern, insbesondere wie bei der Untersalpetersäure (siehe S. 117 u. S. 126), für welche die Aenderung der Dampfdichte nicht proportional der Druck- oder Temperaturveränderung vor sich geht, sondern erst langsam, dann immer stärker bis zu einem Maximum, und von da ab wieder schwächer sich bemerkbar macht. Wenn nun auch hinsichtlich des Einflusses der Temperatur die Temperaturgrenzen ebenso wie die Zahl der Versuchstemperaturen zu enge genommen sind, als dass mit vollkommener Sicherheit der Gang der Curve zu verfolgen wäre, so mag doch gerade der Umstand, dass in dem Verhalten des Dampfes, z. B. des Ameisensäure-Propylesters gegenüber dem Druck sich unzweifelhaft seine Natur als die eines sich dissociirenden Körpers offenbart, eine hinreichende Berechtigung zu der Annahme sein, dass sich die Dämpfe gegenüber Temperaturänderungen ebenso verhalten.

[1]) Paul Schoop, Inauguraldissertation, Zürich, 1880, S. 58; Ann. Phys. 1881 (2) **12**, 550 bis 572. Die obigen Werthe für die Dampfdichten für die Drucke von 200 mm, 3 mm u. s. w. sind aus den aufgeführten Beobachtungsreihen auf graphischem Wege erhalten worden. Die Untersuchungen von Schoop umfassen ferner noch die Dämpfe von Ameisensäure-Methylester, Ameisensäure-Aethylester, Essigsäure-Methylester, Propionsäure-Methylester, Essigsäure-Aethylester, Benzol. Schoop, Ann. Phys. (2) **12**, 571, macht darauf aufmerksam, dass die Aenderung, welche die Dichte bei gleichbleibender Temperatur durch allmähliche Aenderung des Druckes oder bei gleichbleibendem Drucke durch Aenderung der Temperatur erfährt, eine gewisse Aehnlichkeit mit der Dichtigkeitsänderung von Dämpfen hat, welche Dissociation erleiden.

[2]) Schoop, a. a. O.

Jedenfalls aber ergiebt sich letzterer Schluss unmittelbar aus dem beobachteten Verhalten der Essigsäure (siehe S. 86 ff. u. 155), für welche die Annahme des Bestehens complicirterer Moleküle in Gasform und eine Zersetzung derselben mit steigender Temperatur nach Art der sich dissociirenden Gase unabweislich erscheint. Die abnormen Dampfdichten des Schwefels (siehe S. 89) und auch des Selens dürften in ähnlichen Verhältnissen ihren Grund haben.

Bei den geringen Drucken von 59,7 mm und 30,6 mm wurde schon bei 130° die Dichte des Essigsäuredampfes normal gefunden, nämlich zu 2,12 und 2,10, während sich 2,09 berechnet[1]. Dagegen sind für den Schwefel die unter Drucken von 104 mm und von 60 mm bei 440° beobachteten Dampfdichten immerhin noch 6,7 und 6,3 statt der für S_2 berechneten 2,2[2].

Der geringe Zuwachs der totalen Verdampfungswärme des Wassers bei steigendem Druck lässt gleichfalls auf das Nochvorhandensein verhältnissmässig vieler complicirter Moleküle schliessen. Für diese bleibt die für die Spaltung in Einzelmoleküle aufzuwendende Arbeit oder Wärme erspart.

XVI. Dissociation von und in Lösungen.

In Lösung befindliche Körper können ebenfalls die Erscheinung der Dissociation, einer mit steigender Temperatur zunehmenden Zersetzung, zeigen. Wässerige Lösungen von Ammoniaksalzen[3] verlieren Ammoniak sowohl beim Erkalten ihrer Lösungen, als auch bei gewöhnlicher Temperatur, ja selbst bei 0° wurde einer gesättigten Lösung von Ammoniumacetat durch einen Wasserstoffstrom Ammoniak entzogen. Die relativen Temperaturen der merklichen Dissociation von Ammoniaksalzen in wässeriger Lösung wurden durch Anwendung von Alizarinpapier bestimmt, welches eine alkalische Reaction durch den scharfen Uebergang von Gelb in Roth anzeigt und trocken in den Dampf der betreffenden Lösung eingebracht wurde[4]:

[1] L. Troost, Compt. rend. 86, 331, 1395; Jahresber. für Chemie f. 1878, 34.

[2] L. Troost, Compt. rend. 86, 332, 1396; Jahresber. für Chemie f. 1878, 34.

[3] R. Fittig, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1863, 128, 189; Jahresber. für Chemie f. 1863, 174; H. C. Dibbits, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1872, 820; Jahresber. für Chemie f. 1872, 28.

[4] A. R. Leeds, Sill. Am. J. (3), 7, 197; Jahresber. für Chemie f. 1874, 100.

Dissociation von Ammoniaksalzlösungen.

Salze	Theile in 100	Reaction der Flüssigkeit	Temperatur	Reaction des Dampfes
Chlorammonium .	10,60	schwach sauer	37^0	stark alkalisch
	5,30	„	38,5	alkalisch
	2,65	„	39,3	schwach alkalisch
	1,325	„	39,2	„
Ammoniumsulfat .	45,62	sauer	50,5	alkalisch
	22,81	„	51	schwach alkalisch
	11,40	„	50,5	„
Ammoniumoxalat	gesättigt bei $7,5^0$	stark alkalisch	— 1	stark alkalisch
Ammoniumacetat .	gesättigt bei 17^0	sauer	55	alkalisch

Aus einer Lösung von zweifach kohlensaurem Kalk oder Baryt treibt ein Strom irgend eines indifferenten Gases (wie Stickstoff, Wasserstoff oder Luft) Kohlensäure aus und fällt die neutralen Salze. Ebenso entwickeln die Sulfhydrate der Alkalien Schwefelwasserstoff unter dem Einfluss eines Stromes eines indifferenten Gases; die zweifachschweflig- und essigsauren Salze verlieren schweflige Säure und Essigsäure und gehen in neutrale Salze über. Die salpetersauren Salze entwickeln in einem Gasstrom Salpetersäure weit unter ihrer sonstigen Zersetzungstemperatur. So giebt die salpetersaure Magnesia schon bei 150^0 Salpetersäure ab und geht nach und nach in basisches Salz über. Da keine chemische Einwirkung des Gasstroms stattfindet, so sind diese Zersetzungen einer mit der Temperatur veränderlichen Dissociationstension der betreffenden Körper zuzuschreiben [1]). Die Dissociationsspannungen gesättigter Lösungen der Alkalidicarbonate wurden schon S. 149 aufgeführt.

Auf das Bindungsverhältniss von Eisenoxyd und Säuren in wässerigen Lösungen, beziehungsweise auf den Dissociationsgrad gelöster Eisenoxydsalze ist aus dem Magnetismus der Lösungen geschlossen worden [2]). Während der Molekularmagnetismus, der auf die durch das Molekulargewicht ausgedrückte Gewichtsmenge bezogene Mag-

[1]) D. Gernez, Compt. rend. **64**, 606; Jahresber. für Chemie f. 1867, 86.

[2]) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **126**, 1; **135**, 177; Ann. Phys. (2) **5**, 45. Jahresber. für Chemie f. 1865, 97; f. 1868, 102; f. 1874, 100; f. 1878, 126.

netismus, bei den Salzen des Manganoxyduls, Eisenoxyduls, Kobaltoxyduls, Nickeloxyduls, Kupferoxyds, Ceroxyduls, Didymoxyduls, seien sie fest oder gelöst, unabhängig ist von der in ihnen enthaltenen Säure und nahezu denselben Werth besitzt wie der Molekularmagnetismus des Hydrats des entsprechenden Oxyds, gilt bei den Salzen des Eisenoxyds und auch des Chromoxyds, dasselbe Gesetz indess nur für die festen Salze; für die gelösten aber in den meisten Fällen nur dann, wenn die Lösungen einen bedeutenden Ueberschuss von freier Säure enthalten. In den Lösungen der meisten neutralen Salze des Eisenoxyds erweist sich dagegen der Molekularmagnetismus des letzteren merklich kleiner. Ebenso ist der Molekularmagnetismus des frisch gefällten Eisenoxydhydrats unmittelbar nach der Fällung viel kleiner als derjenige der Salze und steigt erst allmählich auf einen höheren Werth. Der Molekularmagnetismus des durch Diffusion von Lösungen der sogenannten basischen Eisenoxydsalze gelöst erhaltenen colloïden Eisenoxyds ist nur etwa 0,16 von dem des Eisenoxyds in seinen stark angesäuerten Salzlösungen, also von dem des gebundenen Eisenoxyds. Zugleich beweisen die gemachten Erfahrungen, dass sich der Magnetismus der eisenoxydhaltigen Eisenchloridlösungen direct durch Summation aus dem Magnetismus des Eisens im Chlorid und im colloïden Oxyd zusammensetzt, nicht aber in der Lösung basische Salze entstehen, in denen etwa das Eisen einen besonderen Atommagnetismus besitzt. Wenn mithin in einer neutralen oder schwach sauren Lösung eines Eisenoxydsalzes ein Theil des Salzes in freie Säure und colloïd gelöstes Eisenoxyd zerlegt ist, so lässt sich aus der Beobachtung des Magnetismus der Lösungen das Verhältniss des mit der Säure zu Salz verbundenen und des colloïd gelösten freien Eisenoxyds berechnen. Was den Einfluss der Verdünnung auf die Dissociation der Eisenoxydlösungen anlangt, so blieb innerhalb grösserer Concentrationen der Atommagnetismus des Eisens im Eisenchlorid nahezu constant, nur geringe Mengen des letzteren sind dissociirt. Bei grösseren Verdünnungen steigt dagegen die dissociirte Menge des Eisenchlorids ziemlich schnell, so dass bei mittleren Temperaturen von etwa 20^0 in einer Lösung, die etwa in 100 ccm nur 1 g Eisen enthält, bereits ungefähr 10 Proc. des Eisenoxyds im colloïden Zustande in der Lösung vorhanden sind. Dagegen wird das Eisenchlorid bei seiner Lösung in Alkohol selbst bei ziemlich bedeutender Verdünnung nicht merklich dissociirt. Eine Lösung von gleichen Aequivalentmengen Eisenoxyd und Salpetersäureanhydrid (Fe_2O_3 und $3\,N_2O_5$) ist, wie ihr relativ geringer Magnetismus zeigt, schon bei ziemlicher Concentration dissociirt, und diese Dissociation nimmt mit steigender Verdünnung zu, wenn auch weniger als beim Eisenchlorid. Eine neutrale Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd ($Fe_2O_3 + 3\,SO_3$), erhalten durch Zusatz einer berechneten Menge Schwefelsäure zu einer basischen Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd von bekanntem Gehalt, ist noch mehr dissociirt und enthält relativ mehr colloïd gelöstes Eisenoxyd als die neutrale Lösung von sal-

petersaurem Eisenoxyd. Dementsprechend ändert sich die Dissociation des Salzes mit der Verdünnung der Lösung ebenfalls noch weniger als die des letzteren. Bei der Verdünnung von einem Gehalte von 0,57 bis 0,07 g Eisen in 100 ccm der Lösung, also bis auf das Achtfache, bleibt die dissociirte Menge Eisenoxyd etwa 25 Proc. und die mit Schwefelsäure verbundene etwa 75 Proc. der Gesammtmenge des Eisenoxyds. Bei sehr stark concentrirten Lösungen sank indess die dissociirte Menge Eisenoxyd bis auf etwa 11 Proc. Ganz ähnliche Resultate ergeben Lösungen von Ammoniakeisenalaun. Das in dem Alaun enthaltene Alkalisalz hat keinen wesentlichen Einfluss, so dass wahrscheinlich der Eisenalaun in seiner Lösung völlig in schwefelsaures Alkali und in schwefelsaures Eisenoxyd zerlegt ist[1]), welch letzteres Salz sich dann für sich theilweise dissociirt. — Bezüglich des Einflusses der Temperatur auf die Dissociation der Eisenoxydsalze wurde gefunden, dass eine concentrirte Eisenchloridlösung beim Erwärmen bis zu etwa 60° nicht merklich dissociirt wird. Dagegen steigt in einer Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd die Menge des dissociirten Eisenoxyds ziemlich proportional der Temperaturerhöhung, in einer solchen von schwefelsaurem Eisenoxyd aber langsamer. — Die Bindung des Eisenoxyds durch verschiedene Mengen Säure ist für verschiedene Säuren sehr verschieden. In einer mit mehr oder weniger Chlorwasserstoffsäure versetzten und nicht zu verdünnten Lösung von colloïdem Eisenoxyd ist stets die ganze Menge der Säure mit einer äquivalenten Menge Eisenoxyd verbunden, soweit letzteres in genügender Menge vorhanden ist. Bei Salpetersäure oder Schwefelsäure haltenden Lösungen von viel Eisenoxyd wächst die Menge des gebildeten Salzes bei Zusatz von immer mehr Säure; aber selbst bei Gegenwart sehr bedeutender Säuremengen bestehen stets noch grosse Mengen von Eisenoxyd frei in der Lösung neben freier Säure fort. Bei gleichen Aequivalentmengen Salpetersäure und Eisenoxyd sind etwa 80 Proc. beider verbunden; bei $1^1/_2$ Aeq. Säure auf 1 Aeq. Oxyd bleiben immer noch 11 Proc. des letzteren frei. Bei 8 Aeq. Weinsäure sind noch 26,6 Proc. des Aequivalents Eisenoxyd dissociirt. Bei steigendem Zusatz von Schwefelsäure zu einer basischen Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd wächst, abweichend von dem Verhalten der Salpetersäure, die Menge des gebildeten schwefelsauren Eisenoxyds erst etwas schneller als dem Zuwachs an Schwefelsäure entspricht, bis bei Anwendung gleicher Aequivalente der Säure und des Oxyds 75 Proc. gebunden sind; dann steigt die Menge des gebildeten Salzes bei weiterem Zusatz von Säure immer langsamer; das gebundene Eisenoxyd beträgt bei $1^1/_2$ Aeq. Säure etwa 86, bei 2 Aeq. Säure etwa 96 Proc.

[1]) Favre und Valson sind schon früher durch Bestimmungen der Lösungswärmen zu dem Ergebniss gelangt, dass die Alaune nicht aus ihren constituirenden Bestandtheilen innerhalb einer wässerigen Lösung entstehen (siehe Kapitel XXIII, 2, „Lösungswärme von Doppelsalzen").

des 1 Aequivalent Oxyd. — Auch der Austausch von Eisenoxydsalzen und anderen Salzen liess sich aus der Veränderung des der Gewichtseinheit Eisen in der Lösung zukommenden Magnetismus ableiten. Das Eisenchlorid verhielt sich gegen die seiner Lösung zugefügten Salze sehr verschieden. Die salpetersauren Salze des Kaliums, Natriums, Ammoniums tauschen merkwürdigerweise mit dem Eisenchlorid kaum ihre Bestandtheile aus, selbst bei bedeutenden Mengen der ersteren. Die dissociirten Mengen des Eisenchlorids sind fast die gleichen, wie bei Verdünnung seiner Lösung mit Wasser allein. Auch bei Zusatz von chlorsaurem Natron ist der Austausch nicht bedeutend. Eine viel bedeutendere Umsetzung findet durch Beifügung von schwefelsauren Salzen zur Eisenchloridlösung statt. Am stärksten ist der Austausch mit schwefelsaurem Mangan, schwächer der Reihe nach mit schwefelsaurem Kupfer, schwefelsaurem Ammon, schwefelsaurem Natron; mit schwefelsaurem Zink und schwefelsaurer Magnesia; endlich mit schwefelsaurem Nickel und Kobalt. In hohem Grade erfolgt die Umsetzung der Bestandtheile zwischen essigsauren Salzen und Eisenchlorid. In einer Lösung von 1 Aeq. essigsaurem Kali oder Natron und 1 Aeq. Eisenchlorid ist ebensoviel Eisenoxyd, nämlich 82 Proc., colloïd gelöst wie in einer reinen Lösung von essigsaurem Eisenoxyd von gleichem Eisengehalt. Beim Erwärmen dieser Lösung dissociirt sich das gebildete essigsaure Eisenoxyd noch weiter und alles Eisenoxyd fällt aus der Lösung nieder. Hierauf beruht ja die bei Analysen so häufig vorgenommene Abscheidung des Eisenoxyds aus Lösungen durch Zusutz von essigsaurem Natron und Erhitzen. — Weder bei den Oxyden des Chroms, noch bei denen des Nickels, Kobalts, Kupfers, Mangans konnte bisher eine ähnliche lösliche Modification mit schwächerem Magnetismus wie beim Eisenoxyd nachgewiesen werden. Somit sind die magnetischen Untersuchungen vorläufig auf die Eisenoxydsalze beschränkt.

Auch Farbenänderungen von Lösungen mit wechselnder Temperatur gestatten Rückschlüsse auf stattfindende Dissociationsvorgänge. Das wasserhaltige Kobaltchlorür, $Co_2Cl_4, 12H_2O$, ist rosenroth, das wasserfreie, Co_2Cl_4, blassblau, und wird letzteres schon an nicht allzu trockener Luft unter Wasseraufnahme roth. Erwärmt man die rosenrothe, ziemlich concentrirte Lösung, so verschwindet allmählich die rothe Farbe und geht in ein mit steigender Temperatur an Intensität zunehmendes Blau über. Diese Farbenänderung lässt auf die Abspaltung des Hydratwassers vom Kobaltchlorür schliessen, welche einen mit steigender Temperatur zunehmenden Bruchtheil des Salzes trifft. Diese Erklärung wird ferner gestützt durch die Thatsache, dass die rothe Kobaltchlorürlösung ausser durch Erwärmen auch blau wird unter Umständen, die eine Wasserentziehung bedingen können, wie durch Versetzen mit concentrirter Salzsäure oder durch Zusatz von Alkohol.

Die Fälle von beobachteter Abnahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur sind auf eintretende Dissociation zurückzuführen. Durch

Erwärmen auf nur 33° zerfällt die Molekülverbindung Glaubersalz, $Na_2SO_4, 10\,H_2O$, für sich in eine gesättigte Lösung und wasserfreies Salz. Dem entsprechend findet das Löslichkeitsmaximum des Natriumsulfats bei 33° seine Erklärung in der Annahme, dass von dieser Temperatur aufwärts von steigenden Bruchtheilen der leicht löslichen Molekülverbindung Wasser abgespalten ist, in Folge dessen sich das schwerer lösliche Spaltungsproduct ausscheidet. Die allmähliche Abnahme der Löslichkeit ergiebt sich daher, dass auch die Abspaltung von Wasser nur eine allmähliche mit steigender Temperatur zunehmende ist, indem die jeweilige Temperatur nur den mittleren Bewegungszustand ausdrückt, um den die einzelnen Moleküle nach oben wie nach unten schwanken (vgl. S. 108). Hiernach wird bei der eigentlichen Zersetzungstemperatur nur gerade die Hälfte der Molekülverbindung gespalten sein und die Zersetzung erst weit oberhalb der Zersetzungstemperatur vollendet sein, wenn bei der herrschenden Temperatur keine Moleküle mehr in ihrer lebendigen Kraft unter die Zersetzungstemperatur herabragen. Andererseits betrifft aber die Spaltung auch schon weit unterhalb der Zersetzungstemperatur diejenigen Moleküle, welche bei der herrschenden Temperatur in ihren Bewegungszuständen die Zersetzungstemperatur überschreiten.

Die mit steigender Temperatur abnehmende Löslichkeit des Kalkhydrats wird ebenfalls einer Spaltung in Kalk und Wasser zugeschrieben. Durch längeres Einwirken von Wasser auf überschüssiges Kalkhydrat bei den verschiedenen nachverzeichneten Temperaturen hatte 1 Theil Wasser folgende Mengen an CaO aufgenommen[1]: bei 15,5° $^1/_{741}$, bei 100° $^1/_{1340}$, bei 109° $^1/_{1785}$.

Weitere Versuche[2]) lieferten folgende Ergebnisse:

1000 g gesättigter Lösung enthalten an wasserfreiem Kalk bei

Temperatur	Kalk aus Nitrat durch Fällung mit Ammoniumcarbonat	Kalk aus Marmor	Kalk, entwässert oder der Rothgluth ausgesetzt
0°	1,362 g	1,381 g	1,430 g
10	1,311	1,342	1,384
15	1,277	1,299	1,348
30	1,142	1,162	1,195
45	0,996	1,005	1,033
60	0,844	0,868	0,885
100	0,562	0,576	0,584

[1]) Ch. R. C. Tichborne, Chem. News **24**, 201; Jahresber. für Chemie f. 1871, 114.

[2]) A. Lamy, Compt. rend. **86**, 333; Jahresber. für Chemie f. 1878, 61.

Dabei zeigt das oberhalb 60° auskrystallisirende Hydrat die gleiche chemische Zusammensetzung CaO, H_2O, Krystallform und Dichte wie das bei gewöhnlicher Temperatur entstehende.

Einige Metallsulfide[1]) werden durch Wasser dissociationsfähig. Es entstehen zunächst Hydrate, welche sich dann unter Abgabe von Schwefelwasserstoff dissociiren, ohne dass das Wasser, in welchem sie suspendirt sind, chemisch mitwirkt. Das Sulfür des Arsens dissociirt sich schon bei 22°, dasjenige des Eisens bei 56°, dasjenige des Silbers bei 89° und dasjenige des Antimons bei 95°. Die Dissociation des Arsensulfürs beim Sieden mit Wasser bietet gewisse Eigenthümlichkeiten. Die anfangs reichliche Entwickelung von Schwefelwasserstoff vermindert sich allmählich durch die Bildung eines Oxysulfürs von geringerer Dissociationsspannung, welches sich zwar langsamer zersetzt, aber doch vollständig bis zur Entfernung von allem Sulfür. Die beiden Varietäten der arsenigen Säure wirken nicht in gleicher Weise auf Arsensulfür. Dieses zersetzt sich schneller nach dem Zusatz von krystallisirter arseniger Säure, als wenn man von der Dissociation des Arsensulfürs selbst stammende arsenige Säure zufügt, welche glasige Säure ist. Das durch Schmelzen erhaltene künstliche Arsentrisulfür zersetzt sich bei Gegenwart von Wasser nur schwach, das natürliche hat eine grössere Dissociationsspannung. Der natürliche krystallisirte Realgar gab anfangs eine gewisse Menge Schwefelwasserstoff, dessen Entwickelung aber bald ganz aufhörte und daher wohl einer geringen Beimengung von Auripigment zuzuschreiben ist, während das Disulfid sich nicht zu zersetzen scheint. Arsenpentasulfid konnte in keinem Falle völlig rein dargestellt werden, weder durch Fällung der Arsensäure, noch durch solche der Arseniosulfide, und als Dissociationsproducte wurde immer nur arsenige Säure und Schwefel und keine Arsensäure erhalten, welch letztere beim Bestehen von Arsenpentasulfid zu erwarten gewesen wäre gemäss der Gleichung $As_2S_5 + 5\,H_2O = As_2O_5 + 5\,H_2S$.

Lösungen von Eisenchlorid, schwefelsaurem Eisenoxyd, schwefelsaurem Chromoxyd, Chromalaun, Ammoniak-Eisenalaun, Kali-Eisenalaun, Ammoniak- und Kalialaun[2]) werden beim Erwärmen mehr oder weniger dissociirt. Die Lösungen der Eisenoxydverbindungen werden am leichtesten angegriffen; sie werden allmählich dunkler und aus verdünnteren fällt noch unterhalb des Siedepunktes ein basischer Niederschlag, während bei höheren Temperaturen in verschlossenen Röhren unter Druck oder auch schon in ganz verdünnten Lösungen unter gewöhnlichen Umständen wasserfreies Eisenoxyd gebildet werden kann. Die Chromverbindungen zersetzen sich in ähn-

[1]) Ph. de Clermont und J. Frommel, Compt. rend. 87, 330; Jahresber. für Chemie f. 1878, 125.

[2]) Ch. R. C. Tichborne, Chem. News 24, 202, 210 bis 212, 220; Jahresber. für Chemie f. 1871, 114.

licher Weise, nur liegt der Dissociationspunkt höher. Viel höher liegt letzterer noch bei den Aluminiumverbindungen, in deren Lösungen sich beim Sieden unter 11 bis 12 atm Druck, oder wenn sie 50 000 bis 60 000 Thle. Wasser enthalten, schon bei 100⁰ Niederschläge erzeugen.

Die kalt bereiteten blauen Lösungen des Chromalauns[1]) nehmen allmählich eine mehr grüne Farbe an und die warm bereiteten grünen nach und nach eine mehr blaue Farbe, sowohl in offenen wie in geschlossenen Gefässen, verdünnt wie concentrirt, in und ohne Berührung mit Krystallen. Im ersteren Falle findet unter Hydratwasserabgabe von Seiten der blauen Verbindung eine allmähliche Volumzunahme der Lösung und im zweiten Falle unter Hydratwasseraufnahme von Seiten der grünen Verbindung eine allmähliche Volumverringerung statt. Die Verwandlung des grünen Salzes in das blaue verlangsamt sich rasch mit der nach der Erkaltung verflossenen Zeit.

Kalialaunlösungen zeigten[2]) bei 100⁰ eine allmähliche Zersetzung. Beim Erhitzen einer Kalialaunlösung zum Sieden oder im kochenden Wasserbad bildet sich ein weisser Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Wasser ein amorphes, jedoch mit glänzenden Blättchen untermengtes Pulver darstellt, sich selbst beim Erwärmen mit starker Salzsäure nur schwierig, dagegen in Kalilauge leicht löst. Proben desselben von verschiedener Darstellung enthielten nahezu die gleiche Menge, 31,2 bis 32,6 Proc., Thonerde, gegen 11 Proc. Kali, aber stärker und im entgegengesetzten Sinne schwankende Mengen von Schwefelsäure (von über 30 bis gegen 40 Proc.) und Wasser. Die einen Monat lang erhitzten Flüssigkeiten gaben bei weiterem Erhitzen stets noch geringe Niederschlagsmengen, und zwar rascher nach vorgängigem Verdünnen. Auch wird die fortschreitende Bildung des Niederschlags durch die Anwesenheit von letzterem begünstigt. Versuche mit Lösungen von 50 g Alaun in 2 l Wasser lehrten, dass die Zersetzungszuwachse für gleiche aufeinander folgende Zeiten geringer werden, so dass der Gleichgewichtszustand erst nach sehr langer Zeit erreicht werden würde. Zur Verhinderung der Niederschlagsbildung reichte der Zusatz von 100 ccm Normalschwefelsäure zu einer Lösung von 50 g Alaun in 2 l Wasser noch nicht aus; dagegen zeigten sich nach Zusatz von 150 ccm Normalschwefelsäure nach 48 stündigem Erhitzen nur einige Flocken und konnte durch Titriren der Flüssigkeit vor und nach dem Versuch ein Zusammensetzungsunterschied nicht erkannt werden. Dagegen wurde die Zersetzung beschleunigt durch Zusatz von 25 g neutralem schwefelsaurem Kali zu einer Lösung von 50 g Alaun in 2 l Wasser. Letztere Beobachtung spricht dafür, dass nicht Alaun als solcher sich in Lösung befindet, sondern

1) Lecoq des Boisbaudran, Compt. rend. 79, 1491; Jahresber. für Chemie f. 1874, 103.

2) Alex. Naumann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1875, 1630; Jahresber. für Chemie f. 1875, 12.

schwefelsaure Thonerde neben schwefelsaurem Kali. Es lehren dies auch thermochemische Beobachtungen [1]), nach welchen die Wärmeentwickelung beim Lösen von schwefelsaurer Thonerde in reinem Wasser ebenso gross ist, wie beim Lösen in einer Lösung von 1 Aeq. schwefelsaurem Kali oder schwefelsaurem Ammoniak.

Auch Lösungen von Ammoniak-Eisenalaun [2]) zeigten entsprechendes Verhalten.

Bei den betrachteten Zersetzungen in Lösungen ist der Gang der Dissociation aber häufig nicht allein von der Temperatur, sondern auch von der vorhandenen Wassermenge abhängig. Je nach der Art der Zersetzung wirkt das Wasser bald beschleunigend, bald verzögernd. Bei den letztbetrachteten Zersetzungen, bei welchen eine Abspaltung von Base, wie bei den Eisenoxydsalzen, oder die Ausscheidung eines basischen Salzes, wie bei den Alaunlösungen, stattfindet, wird die Dissociation durch zunehmende Verdünnung erleichtert, wohl in Folge der Anziehung der Säure zum Wasser. Handelt es sich dagegen nur um eine Abspaltung von Krystallwasser, wie bei den Kobaltchlorürlösungen, so wirkt die Zunahme des Wassers, welches ja zugleich eines der Spaltungsproducte darstellt, der Zersetzung entgegen. Je mehr nämlich ein in Folge seines Bewegungszustandes etwa entwässertes Salzmolekül von Wassermolekülen umgeben ist, um so leichter wird es solche finden, deren Bewegungszustand eine Wiedervereinigung ermöglicht. Demgemäss wird bei Salzen, welche unter Bildung eines basischen Salzes oder von Basis sich dissociiren, wie Chrom- und Eisensalze, die Zersetzungstemperatur durch Verdünnung erniedrigt, und bei denjenigen, welche nur eine Entwässerung erleiden, die Zersetzungstemperatur durch Verdünnung erhöht. Es zeigt dies auch die folgende Gegenüberstellung einschlägiger Beobachtungen [3]).

[1]) F. A. Favre und C. A. Valson, Compt. rend. 74, 1165; Jahresber. für Chemie f. 1872, 83. Siehe auch Kapitel XXIII, 2, „Lösungswärme von Doppelsalzen".

[2]) J. S. Thomson, Chem. Soc. J. 35, 811; Jahresber. für Chemie f. 1879, 132.

[3]) Von Ch. R. Tichborne, Chem. News 1872, 25, 133; Jahresber. für Chemie f. 1872, 27.

Verschiedener Einfluss der Verdünnung auf die Dissociation gelöster Verbindungen.

Eisenchlorid, spaltet Basis ab			Kobaltchlorür, scheidet Hydratwasser ab		
Procentgehalt der Lösung an wasserhaltigem Salz	Dissociationstemperatur	Farbe	Procentgehalt der Lösung an wasserhaltigem Salz	Dissociationstemperatur	Farbe
50	über 100^0	—	50	$\begin{cases} 60^0 \\ 100 \end{cases}$	geändert blau
10	94	—	25	$\begin{cases} 85 \\ 135 \end{cases}$	geändert blau
5	82	—	10	$\begin{cases} 180 \\ 207 \end{cases}$	geändert blau

XVII. Verdampfen; Sieden; Destilliren.

Der Uebergang einer jeden flüssigen oder festen Verbindung in Dampfform lässt sich als eine Dissociation auffassen, auch wenn damit kein Zerfallen chemischer Moleküle in ungleichartige Moleküle, wie des Chloralhydrats in Chloral und Wasser, des carbaminsauren Ammoniums in Kohlensäure und Ammoniak, verbunden ist. Nach S. 86 bis 99 sind ja die Moleküle von Flüssigkeiten und starren Körpern als sich selbständig als Ganzes bewegende Gruppen einer grösseren Anzahl von Gasmolekülen aufzufassen. Bei Annahme des Gaszustandes zerfallen daher die complicirteren Moleküle in die einfacheren unter einander gleichartigen Gasmoleküle. Wird bei Flüssigkeiten mit steigender Temperatur die lebendige Kraft der Bestandtheile der complicirteren Flüssigkeitsmoleküle so gross, dass deren gegenseitige Anziehung zum Zusammenhalt nicht mehr ausreicht, so zerfällt das Flüssigkeitsmolekül in die es zusammensetzenden Einzelmoleküle und letztere entfernen sich von der Flüssigkeitsmasse, wenn in Folge ihrer lebendigen Kraft die Anziehung der umliegenden Moleküle überwunden wird (vgl. S. 31 u. 101).

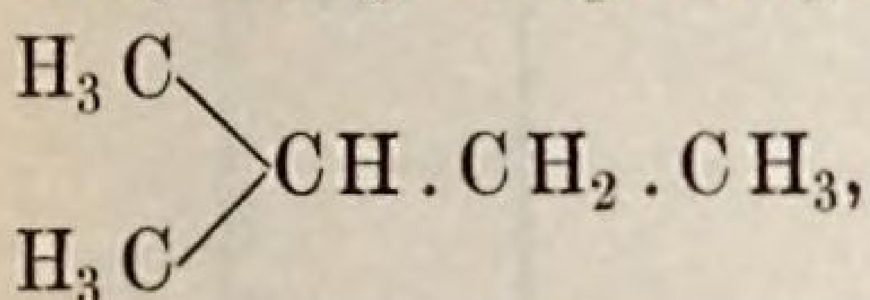
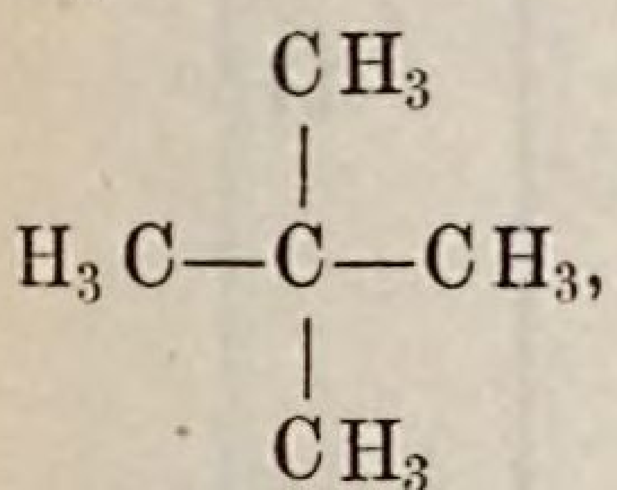
Dabei kommt es auch vor, dass die lebendige Kraft für einzelne complicirtere Moleküle weit über das mittlere Verhältniss derselben zur lebendigen Kraft der Bewegung der Einzelmoleküle innerhalb der Flüssigkeitsmoleküle hinausgeht (vgl. S. 132). Unter Umständen (siehe S. 101) kann dann das Flüssigkeitsmolekül sich von der Flüssigkeitsmasse ablösen und somit in Gasform übergehen ohne in die Einzelmoleküle zu zerfallen. Dieses Uebergehen complicirterer Moleküle in Gasform trägt mit bei zur sogenannten abnormen allzugrossen Dichte der Dämpfe von Flüssigkeiten zunächst oberhalb des Siedepunkts (siehe S. 155 bis 158).

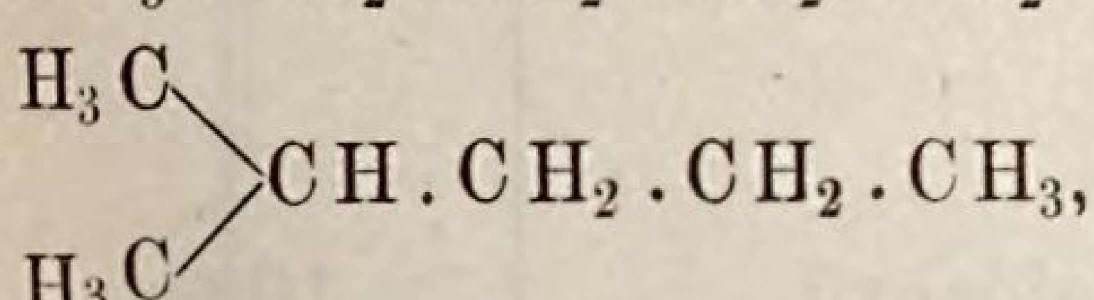
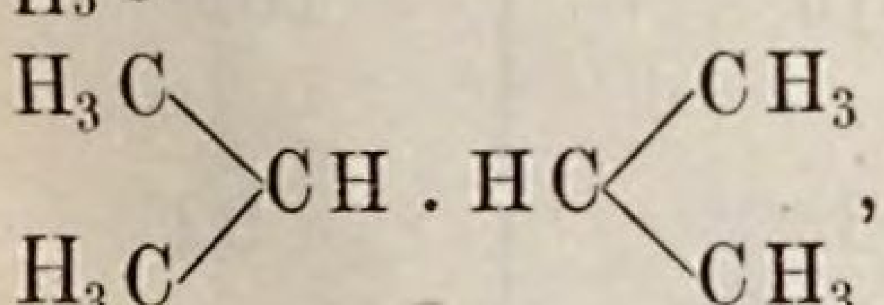
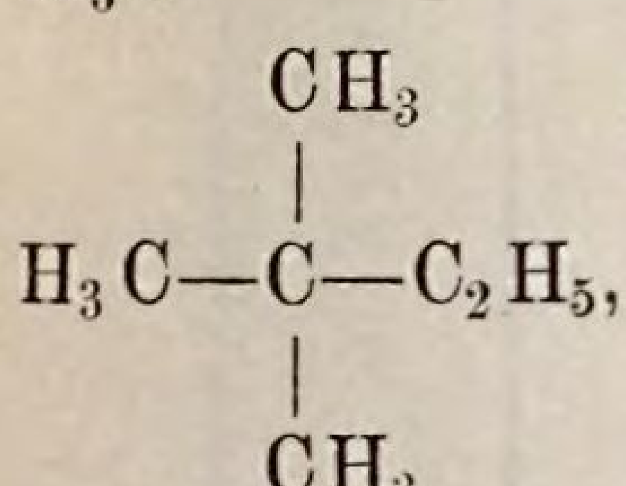
Für diese Auffassung des Siedens sprechen gewisse Beziehungen zwischen den Siedepunkten und der Constitution metamerer Körper[1]). Je stärker die ein Flüssigkeitsmolekül zusammensetzenden Gasmoleküle an einander haften, um so höher muss unter sonst gleichen Umständen der Siedepunkt liegen. Die einzelnen Gasmoleküle werden aber in dem Flüssigkeitsmolekül ihrer Trennung einen um so grösseren Widerstand entgegensetzen, je mehr unter sonst gleichen Bedingungen ihre Massen einander genähert sind. Möglichst vergleichbare Verhältnisse finden sich bei metameren Körpern, welche ja aus den nämlichen Elementatomen, nur in verschiedener Anordnung bestehen, zumal wenn durch Zusammensetzung derselben aus nur wenigen Elementen, nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff, der störende Einfluss der verschiedenen Qualität der Atome herabgedrückt ist, oder sich durch gleichen chemischen Charakter eine übereinstimmende Bindung auch vorhandener Sauerstoffatome kund giebt.

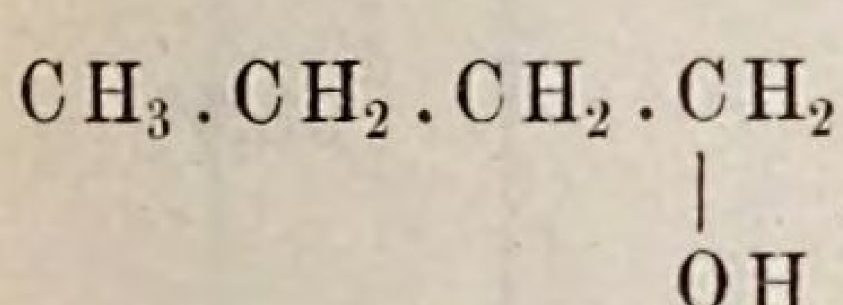
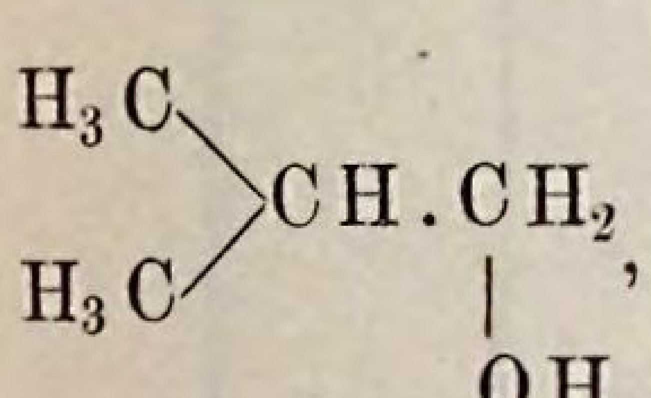
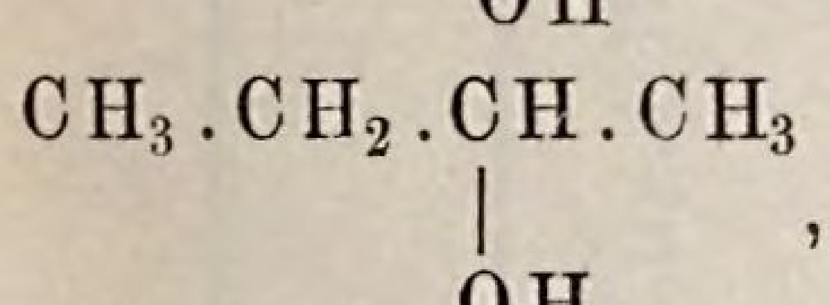
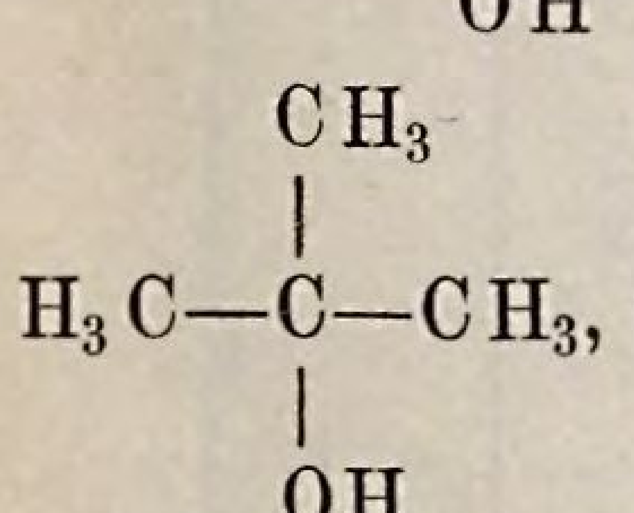
Die einfach kettenförmige Anordnung der Atome der Einzelmoleküle ermöglicht beim Aneinanderlagern eine umfassendere Berührung der letzteren als eine durch Seitenketten der Kugelform zustrebende Atomgruppirung. Je mehr daher bei metameren gasförmigen Körpern die Atomgruppirung von der Stangenform abweicht und der Kugelform sich nähert, um so weniger fest werden die Gasmoleküle in der Gruppe des Flüssigkeitsmoleküls an einander haften, um so niedriger wird der Siedepunkt liegen. Die einfache Kette bedingt den höchsten Siedepunkt, und je mehr sich die gegebenen nämlichen Atome in Seitenketten verzweigen, um so niedriger liegt der Siedepunkt.

Nachstehend sind als leicht zu vermehrende Belege solche metamere Verbindungen bezüglich ihrer Structur und ihrer Siedepunkte verglichen, bei welchen die grössere Zahl von bald in einfacher bald in mehr verzweigter Kette angeordneten Elementatomen eine bedeutendere Verschiedenheit der räumlichen Anordnung der Massen bei verschiedener Structur gewährleistet:

[1]) Alex. Naumann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874, 173.

Pentane, C_5H_{12}.	Siedepunkt
$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3$, normales Pentan	38⁰
, Amylwasserstoff	30⁰
, Tetramethylmethan	9,5⁰

Hexane, C_6H_{14}.	Siedepunkt
$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3$, normales Hexan	70⁰
, Aethylbutyl	62⁰
, Diisopropyl	58⁰
, Trimethyläthylmethan	43⁰ bis 48⁰

Alkohole, $C_4H_{10}O$.	Siedepunkt
, normaler Butylalkohol	116⁰
, Gährungsbutylalkohol	109⁰
, secundärer Butylalkohol	99⁰
, tertiärer Butylalkohol	82,5⁰

	Siedepunkt
Säuren, $C_5H_{11}O$.	
$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CO$	
\| , normale Valeriansäure	185⁰
OH	
$H_3C\diagdown$	
$>CH.CH_2.CO$	
$H_3C\diagup$ \| , gewöhnliche Valeriansäure	175⁰
OH	
CH_3	
\|	
$H_3C—C—CO$, Trimethylessigsäure	161⁰
\| \|	
H_3C OH	
Aldehyde, $C_5H_{10}O$.	
$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.COH$, normaler Amylaldehyd	102⁰
$H_3C\diagdown$	
$>CH.CH_2.COH$, gewöhnlicher Amylaldehyd	92⁰
$H_3C\diagup$	
Ketone, $C_5H_{10}O$.	
$CH_3.CH_2.CH_2.C.CH_3$	
\|\| , Methylpropylketon	99⁰ bis 105⁰
O	
$H_3C\diagdown$	
$>CH.C.CH_3$, Methylpseudopropylketon	93,5⁰
$H_3C\diagup$ \|\|	
O	

	Normale Alkohole	Siedepunkt
$C_4H_{10}O$	$CH_3.CH_2.CH_2.\underset{OH}{\underset{\vert}{CH_2}}$, normaler primärer Butylalkohol	116°
	$CH_3.CH_2.\underset{OH}{\underset{\vert}{CH}}.CH_3$, normaler secundärer Butylalkohol	99°
$C_5H_{12}O$	$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.\underset{OH}{\underset{\vert}{CH_2}}$, normaler primärer Amylalkohol	137°
	$CH_3.CH_2.CH_2.\underset{OH}{\underset{\vert}{CH}}.CH_3$, normaler secundärer Amylalkohol, Methylpropylcarbinol	120° bis 123°
$C_6H_{14}O$	$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.\underset{OH}{\underset{\vert}{CH_2}}$, normaler primärer Hexylalkohol	150° bis 156,6°
	$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.\underset{OH}{\underset{\vert}{CH}}.CH_3$, normaler secundärer Hexylalkohol, Methylbutylcarbinol	140° bis 142°

Iso-Alkohole.			Siedepunkt
$C_5H_{12}O$	$\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3C}{H_3C}\rangle CH.CH_2.CH_2(OH)$	Gährungsamylalkohol	128^0 bis 132^0
	$\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3C}{H_3C}\rangle CH.CH(OH).CH_3$	Methylpseudopropylcarbinol	104^0 bis 108^0
	$\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3C}{H_3C}\rangle C(OH).CH_2.CH_3$	Dimethyläthylcarbinol	$98{,}5^0$ bis 102^0

Die Siedepunkte homologer chemischer Verbindungen, d. h. solcher Verbindungen, welche bei gleicher chemischer Constitution sich in ihrer Molekularformel um n CH_2 unterscheiden, nehmen mit steigendem Molekulargewicht zu. Dieses Verhalten steht im Einklang mit der auch aus anderweitigen Thatsachen (siehe z. B. S. 84) sich ergebenden Folgerung, dass unter sonst vergleichbaren Verhältnissen gegenseitige Anziehungen mit den Massen zunehmen. Je grösser bei gleicher chemischer Structur das Molekulargewicht ist, eine um so höhere Temperatur, eine um so grössere Bewegungsenergie ist erforderlich zur Ueberwindung des Zusammenhalts der das Flüssigkeitsmolekül bildenden Gasmoleküle.

Früher war man der Meinung, dass in der nämlichen homologen Reihe einem gleichen Zusammensetzungsunterschiede auch ein gleicher Siedepunktsunterschied entspreche. Genauere Siedepunktsbestimmungen [1]) haben gelehrt, dass eine solche Regelmässigkeit nicht durchgreift. Der Siedepunktsunterschied nimmt in der Mehrzahl der jetzt beobachteten Reihen, wenigstens bei den Anfangsgliedern, mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt ab. In manchen Reihen ist die Siedepunktsdifferenz fast gleich, in anderen dagegen nimmt sie mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt sogar zu. Die isomeren intermediären Aether der Fettalkohole und Fettsäuren haben keinen gleichen Siedepunkt (siehe auch S. 169 ff.). Die nachfolgenden Zusammenstellungen mögen als Belege dienen:

[1]) E. Linnemann, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1872, **162**, 39; Jahresber. für Chemie f. 1872, 35.

Siedepunkte homologer Verbindungen.

1. Haloïdverbindungen von Alkoholradicalen.

Verbindung	Chlorüre			Bromüre			Jodüre		
	Siedepunkt	Differenz	Abnahme	Siedepunkt	Differenz	Abnahme	Siedepunkt	Differenz	Abnahme
Butyl-	77,96	31,48	2,82	99,88	29,06	2,98	129,81	27,63	2,21
Propyl-	46,48	34,30		70,82	32,04		102,18	29,84	
Aethyl-	12,18			38,78			72,34		

2. Fettalkohole.

Alkohol	Siedepunkt	Differenz	Zunahme
Butyl-	116,88	19,47	0,59
Propyl-	97,41	18,88	
Aethyl-	78,53		

3. Fettsäuren.

Säure	Siedepunkt	Differenz	Abnahme
Butter-	162,32	21,66	0,90
Propion-	140,66	22,56	
Essig-	118,10		

4. Intermediäre Aether.

Aether	Essigsäureäther			Propionsäureäther			Buttersäureäther		
	Siedepunkt	Differenz	Abnahme	Siedepunkt	Differenz	Abnahme	Siedepunkt	Differenz	Abnahme
Butyl-	124,30	22,32		145,99	23,55		164,77	21,35	
Propyl-	101,98	24,98	2,66	122,44	23,64	0,09	143,42	22,3	1,00
Aethyl-	77,00			98,82			121,07		

Aether	Aethyläther			Propyläther			Butyläther		
	Siedepunkt	Differenz	Zunahme	Siedepunkt	Differenz	Zunahme	Siedepunkt	Differenz	Abnahme
Buttersaurer . . .	121,06	22,26		143,42	20,98		164,77	18,78	
Propionsaurer . .	98,80	21,80	0,46	122,44	20,46	0,52	145,99	21,69	2,91
Essigsaurer . . .	77,00			101,98			124,30		

Aether	Benzoësäureäther		
	Siedepunkt	Differenz	Abnahme
Butyl-	247,32		
		17,85	
Propyl-	229,47		0,46
		18,31	
Aethyl-	211,16		

5. Isomere intermediäre Aether.

	Aether	Siedepunkt	Differenz
$C_5H_{10}O_2$	Essigsäure - Propyläther	101,98	
			3,18
	Propionsäure - Aethyläther	98,80	
$C_6H_{12}O_2$	Essigsäure - Butyläther	124,30	
			1,86
	Propionsäure - Propyläther	122,44	
			1,43
	Buttersäure - Aethyläther	121,01	
$C_7H_{14}O_2$	Propionsäure - Butyläther	145,99	
			2,75
	Buttersäure - Propyläther	143,42	

Die Beziehungen zwischen den Siedepunkten der verschiedenen homologen Reihen der gesättigten Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} sind durch die folgenden Tabellen dargestellt [1]:

[1] C. Schorlemmer, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1868, **147**, 219; 1872, **161**, 281; Jahresber. für Chemie f. 1868, 319; f. 1871, 369.

Siedepunkte der normalen Paraffine C_nH_{2n+2}, welche ihre Kohlenstoffatome in einer einfachen Kette enthalten.

Kohlenwasserstoff	Siedepunkt		Unterschied
	gefunden	berechnet*)	
Methan, CH_4			
Aethan, C_2H_6			
Propan, C_3H_8			
Butan, C_4H_{10}	1^0	1^0	
Pentan, C_5H_{12}	8	38	37
Hexan, C_6H_{14}	70	71	33 = 37 — 4
Heptan, C_7H_{16}	99	100	29 = 33 — 4
Octan, C_8H_{18}	124	125	25 = 29 — 4
Dodekan, $C_{12}H_{26}$	202	201	4,19
Hekdekan, $C_{16}H_{34}$	278	278	4,19

*) Unter der Annahme, dass die Siedepunktsdifferenz bei den Anfangsgliedern stets um 4^0 abnimmt, bis sie 19^0 wird.

Siedepunkte der Kohlenwasserstoffe CH_{2n+2}, welche 1 At. C mit 3 anderen At. C direct verbunden enthalten.

Kohlenwasserstoff	Siedepunkt	Unterschied
Amylwasserstoff, C_5H_{12}	30^0	
Aethylbutyl, C_6H_{14}	62	32 bis 30
Methylamyl[1]), C_6H_{14}	60	28 bis 30
Aethylamyl[2]), C_7H_{16}	90	
Octylwasserstoff von Caprylalkohol C_8H_{18}	124	34

[1]) J. A. Le Bel, Bull. soc. chim. (2) **25**, 546; Jahresber. für Chemie f. 1876, 351.

[2]) H. Grimshaw, Ann. d. Chem. u. Pharm. **166**, 163; Jahresber. für Chemie f. 1873, 345.

Siedepunkte von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2}, welche zweimal 1 At. C mit 3 anderen At. C direct verbunden enthalten.

Kohlenwasserstoff	Siedepunkt	Unterschied
Diisopropyl, C_6H_{14}	58⁰	
Dibutyl, C_8H_{18}	109	51 = 2.25,5
Butylamyl, C_9H_{20}	132	23
Diamyl, $C_{10}H_{22}$	158	26

Siedepunkte von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2}, welche 1 At. C mit 4 anderen Atomen C direct verbunden enthalten.

Kohlenwasserstoff	Siedepunkt
Tetramethylmethan [1]), C_5H_{12}	9,5⁰
Trimethyläthylmethan [2]), C_6H_{14}	43⁰ bis 48⁰
Dimethyldiäthylmethan [3]), C_7H_{16}	86⁰ bis 87⁰

Bei der verschiedenen Temperaturvertheilung zwischen den Molekülen einer Flüssigkeit (siehe S. 132) oder auch eines festen Körpers (siehe S. 141) wird die Siedetemperatur von einem Theil der Moleküle schon erreicht, während die Mitteltemperatur noch weit unterhalb derselben liegt. Daher findet von einer gewissen Temperatur ab eine mit der Temperatur zunehmende Zersetzung statt, welche sich in der bis zum Siedepunkte wachsenden Dampfspannung kund giebt. Die einer jeden Temperatur entsprechende grösste Dampfspannung, die Spannung des gesättigten Dampfes ist erreicht, wenn in der nämlichen Zeit ebensoviel Moleküle in den Gaszustand übergehen, wie sich solche aus den gasförmigen Molekülen wieder zurückbilden und in die flüssige oder feste Form zurückkehren. Man hat es also auch hier wie bei der Dissociation gasförmiger Verbindungen (siehe S. 111) mit einem Gleichgewichtszustand zu thun.

1) M. Lwow, Jahresber. für Chemie f. 1870, 491.

2) W. Goriainow, Jahresber. für Chemie f. 1872, 348.

3) C. Friedel und A. Ladenburg, Ann. Chem. Pharm. 1866, **142**, 318; Jahresber. für Chemie f. 1866, 494.

Dieser Gleichgewichtszustand stellt sich bei überschüssiger fester oder flüssiger Verbindung rasch her, ebensowohl bei steigender Temperatur durch überwiegende Verdampfung wie bei sinkender Temperatur durch überwiegende Rückverdichtung. Dieses für Flüssigkeiten schon lange und häufig beobachtete Verhalten wurde für feste Körper insbesondere am Naphtalin, $C_{10}H_8$, und am Anderthalbchlorkohlenstoff, C_2Cl_6, nachgewiesen [1]). Der Eintritt der den plötzlich geänderten Temperaturen entsprechenden Dampfspannungen nahm kaum längere Zeit in Anspruch als die Temperaturänderung selbst. Die Verdampfungs- und Rückverdichtungszeiten auch der festen Körper im Vacuum sind also sehr kurz. Bei den verschiedenen Versuchstemperaturen ergaben sich folgende annähernde Dampfspannungen für Anderthalbchlorkohlenstoff und Naphtalin:

	bei 15⁰	bei 78⁰	bei 100⁰	Siedepunkt	Schmelzpunkt
C_2Cl_6	< 1 mm	13,5 mm	31 mm	182⁰	160⁰
$C_{10}H_8$	2 mm	9 mm	20,5 mm	218⁰	79,2⁰

Zugleich gestattete das Naphtalin, welches bei bis 78⁰ aufsteigender Temperatur fest blieb, aber nach vorherigem Schmelzen im Wasserdampfbad bei bis 78⁰ absteigender Temperatur flüssig blieb und sich in flüssigen Tröpfchen an den Wänden des Vacuums niederschlug, die Beobachtung, dass die Dämpfe derselben Substanz bei derselben Temperatur die gleiche Spannung besitzen, unabhängig davon, ob sie aus der festen oder flüssigen Aggregatform sich entwickeln und in solche übergehen. Mit letzterem Ergebniss stehen in Einklang frühere Versuchsresultate [2]) über Dampfspannungen von Eis und Wasser, Benzol, Aethylenbromid, Essigsäure, Cyanchlorid und des Chlorkohlenstoffs CCl_4, wonach der Uebergang eines Körpers vom festen in den flüssigen Zustand keine merkliche Aenderung in der Spannungscurve der Dämpfe hervorbringt, sondern diese Curve eine vollkommene Regelmässigkeit vor und nach der Umwandlung bewahrt.

Der rasche Eintritt der der herrschenden Temperatur zugehörigen Gleichgewichtsspannung der Dämpfe von unzersetzt sich verflüchtigenden flüssigen und festen Verbindungen lehrt, dass die Spaltung complicirterer

[1]) Alex. Naumann, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1871, **159**, 334; Jahresber. für Chemie f. 1871, 38.

[2]) Regnault, Mémoires de l'académie 1862, **26**, 751 bis 760; Jahresber. für Chemie f. 1863, 73.

Moleküle in unter einander gleichartige Einzelmoleküle und umgekehrt die Vereinigung gleichartiger Gasmoleküle zu grösseren Gruppen nach Eintritt der geeigneten durch die Temperatur bedingten Bewegungszustände keine weiteren Schwierigkeiten bietet. Anders verhielt es sich bei der Vergasung und Rückbildung der unzersetzt nicht flüchtigen Verbindungen, deren Zersetzung und Rückbildung mit einer Umlagerung der Atome verknüpft ist (siehe S. 142).

Ueber die gemeinschaftliche Destillation nicht mischbarer Flüssigkeiten kann man sich vollständig Rechenschaft ablegen, nachdem unter Versuchsumständen, welche eine innige Mengung gewährten, und zwar hauptsächlich durch die von unten erfolgende Einleitung des Dampfes der einen Flüssigkeit, des Wassers, in die im Siedegefäss befindliche andere Flüssigkeit, eine Ueberhitzung schichtenweise gesonderter Flüssigkeiten vermieden und hiernach die folgenden allgemeinen Regelmässigkeiten für jedes der untersuchten Flüssigkeitsgemenge experimentell [1]) erwiesen wurde: 1) eine constante, unterhalb derjenigen des niederst siedenden Bestandtheils liegende Siedetemperatur, unabhängig vom Mengenverhältniss der beiden zusammengebrachten Substanzen; 2) ein constantes Mengenverhältniss der beiden überdestillirenden Gemengtheile; 3) das in den bekannten, aus der normalen Dampfdichte abgeleiteten Molekulargewichten ausgedrückte Mengenverhältniss der beiden überdestillirenden Bestandtheile, d. h. das Verhältniss der Anzahl Moleküle derselben im Destillat, ist gleich dem Verhältniss der Dampfspannungen der beiden Gemengtheile bei der im Dampfgemenge gemessenen Siedetemperatur; 4) die Temperatur des Dampfgemenges übersteigt meist diejenige des Flüssigkeitsgemenges. Das Statthaben dieser Gesetzmässigkeiten ist unabhängig von der Höhe des über dem siedenden Gemenge sich befindenden und von der Dampfmischung erfüllten Raumes, setzt aber voraus, dass die über dem eintretenden Wasserdampf befindliche Flüssigkeitsschicht bei mässig rascher Destillation nie unter 50 mm herabsinkt. Die nachfolgende Tabelle enthält die Mittelwerthe aus den zahlreichen Einzelbeobachtungen. Bezeichnet g das Gewicht des einen Bestandtheils des Destillats, m sein Molekulargewicht und p seine Dampfspannung bei der Siedetemperatur t des Gemenges unter dem Barometerstande b; ferner G das Gewicht des anderen Bestandtheils des Destillats, M sein Molekulargewicht und P seine Dampfspannung ebenfalls bei der im Dampfgemenge gemessenen Siedetemperatur, so ist

$$\frac{\frac{g}{m}}{\frac{G}{M}} = \frac{p}{P}.$$

[1]) Alex. Naumann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, 1421, 1819, 2014, 2099; Jahresber. für Chemie f. 1877, 59.

Destillation durch eingeleiteten Wasserdampf.

Substanz	Molekularformel	Specifisches Gewicht	Siedetemperatur			Barometerstand (corr.) mm	Mengenverhältniss in Molekulargewichten d. Wassers zur Substanz im Destillat $\frac{g}{m} : \frac{G}{M}$	Verhältniss der Dampfspannung d. Wassers zu derjenigen d. Flüssigkeit bei der Dampfgemengtemperatur $p : P$
			der Substanz für sich (uncorr.)	des Flüssigkeitsgemenges	des Dampfgemenges			
Benzol	C_6H_6	0,8773	$79,5^0$	$68,5^0$	$69,1^0$	742	0,41	0,42
Toluol	C_7H_8	0,8657	108,5	82,4	84	752	1,27	1,26
Terpentinöl	$C_{10}H_{16}$	0,8827	160	93,2	94,8	745,5	6,6	5,83
Kohlenstofftetrachlorid .	CCl_4	1,599	76,1	65,7	66,7	747	0,36	0,36
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	1,2060	208	98,6	99	753	38,5	33,3
Aethylbromid	C_2H_5Br	1,4069	72	37	37	741	0,064	0,065
Aethylbenzoat	$C_2H_5C_7H_5O_2$	1,048	213	98,7	99,1	751	49,91	45,99
Naphtalin	$C_{10}H_8$	—	218	97,4	98,8	750	38,98	36,4

Schon früher waren für die nachbezeichneten Gemenge die beigesetzten constanten Siedepunkte und Volumverhältnisse des übergegangenen Wassers zur anderen Flüssigkeit im Destillat beobachtet worden [1]): Wasser-Amylalkohol, 96°, 2 Vol. : 3 Vol.; Wasser-Butylalkohol, 90,5°, 1 Vol.: 5 Vol.; Wasser-Valeriansäureamyläther, 100°, 13 Vol. : 7 Vol.; Wasser-Butyljodid, 96°, 21 Vol. : 79 Vol. — Noch früher [2]) liess das unregelmässige Sieden zweier übereinander geschichteter Flüssigkeiten den Siedepunkt höher finden, als dem obigen Gesetz (siehe S. 179) entspricht. — Durch Erhitzen der einen Flüssigkeit durch die Dämpfe der anderen war dann [3]) für Wasser-Schwefelkohlenstoff die gleiche beständige Temperatur von 42,6° sowohl der siedenden Flüssigkeitsmischung als der abziehenden gemengten Dämpfe beobachtet worden.

Mischungen von zweien in jedem Verhältniss mischbaren Flüssigkeiten beginnen bei einer Temperatur zu sieden, welche die Siedetemperatur des flüchtigeren Bestandtheils in den meisten Fällen übersteigt, und zwar um so mehr übertrifft, je grösser die relative Menge des weniger flüchtigen Bestandtheils ist. In diesen Fällen muss man schliessen [4]), dass in dem Gemisch die Gesammtanziehung auf die einzelnen Moleküle des flüchtigen Körpers grösser ist als in dem flüchtigeren Körper für sich. Man habe eine Mischung der zwei Flüssigkeiten A und B und es sei a die auf ein Molekül der Flüssigkeit A von sämmtlichen Molekülen, sowohl von A als von B, ausgeübte Anziehung; ebenso sei b die auf ein Molekül der Flüssigkeit B ausgeübte Anziehung sämmtlicher Moleküle. Nimmt man nun an, dass $a < b$, so werden beim Erhitzen vorzugsweise Moleküle von A in Dampfform übergehen. Dabei versteht sich von selbst, dass a und b nicht constant, sondern je nach dem Wechsel der Zusammensetzung der Lösung veränderlich sind. Da die zwei Flüssigkeiten als in jedem Verhältnisse mischbar angenommen werden, so ist die Anziehung der ungleichartigen Moleküle grösser als die der gleichartigen. Gehen nun Moleküle A weg, so werden die übrigbleibenden Moleküle A mehr von Molekülen B umgeben und in Folge dessen im Ganzen stärker angezogen; also a wächst. Umgekehrt werden die Moleküle B mehr von Molekülen B umgeben; also b vermindert sich. Man hat daher zwar $a < b$; aber a wird immer grösser, b immer kleiner. Dabei können zwei Fälle eintreten: entweder bleibt dennoch a immer kleiner als b, oder es erreicht den Werth b und wir haben, nachdem eine gewisse Anzahl von Molekülen A in Dampfform übergegangen ist, $a = b$. Im ersten Falle entweichen durch Uebergang in den Dampfzustand die Moleküle A, natürlicher Weise immer mehr und mehr mit Molekülen B

[1]) J. Pierre und E. Puchot, Compt. rend. **73**, 599, 778; **74**, 224; Jahresber. für Chemie f. 1871, 39; f. 1872, 38.

[2]) Regnault, Mémoires de l'Académie de l'Institut de France **26**, 719; Jahresber. für Chemie f. 1863, 71.

[3]) A. Kundt, Pogg. Ann. **140**, 489; Jahresber. für Chemie f. 1870, 49.

[4]) Nach L. Dossios, Vierteljahrsschr. der Zürcherischen naturforsch. Ges. **13**.

gemengt, und schliesslich die Moleküle *B*. Die zwei Flüssigkeiten sind theoretisch durch fractionirte Destillation trennbar. Tritt hingegen der Fall $a = b$ ein, so ist von diesem Momente an kein Grund vorhanden, dass mehr Moleküle *A* oder *B* weggehen sollen, als dem Verhältnisse entspricht, in welchem beide in der Flüssigkeit vorhanden sind. Es verdampft alsdann der Rückstand mit constanter Zusammensetzung und constantem Siedepunkt. So verhält sich ein Gemisch von 90,9 Theilen Schwefelkohlenstoff und 9,1 Theilen Alkohol[1] bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck wie eine homogene Flüssigkeit, die Zusammensetzung des Destillats ist in jedem Augenblick die gleiche wie diejenige des Rückstandes. Bei Mischungen nach anderen Verhältnissen hatte immerhin die Hauptmasse des Destillats die Zusammensetzung der durch Destillation unzerlegbaren Mischung. Enthielt also die ursprüngliche Mischung einen kleineren Antheil des schwerer flüchtigen Bestandtheils, so reicherte sich im Rückstande der leichter flüchtige immer mehr an, und umgekehrt der schwerer flüchtige, wenn dieser in der ursprünglichen Mischung das obige Verhältniss überschritt.

Aus einer Lösung von Chlorwasserstoff in Wasser verdampft der im Ueberschuss vorhandene Bestandtheil, bis bei gewöhnlichem Luftdruck eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung 79,8 Proc. Wasser und 20,2 Proc. Chlorwasserstoff übrig bleibt und dann als Ganzes destillirt. Die Zusammensetzung der durch Destillation unzerlegbaren Lösung und ihr Siedepunkt sind aber veränderlich mit dem Druck, unter welchem die Destillation vorgenommen wird. Für jeden Druck wird aber eine unter constantem Siedepunkt übergehende Flüssigkeit von constanter Zusammensetzung erlangt, und diese ist identisch mit derjenigen, welche unter gewöhnlichem Luftdruck bei derselben Temperatur durch einen trockenen Luftstrom keine Aenderung in der Zusammensetzung erleidet. Nachfolgende Zusammenstellung giebt links den Druck in Metern Quecksilberhöhe, unter welchem wässerige Salzsäure von dem angegebenen constanten Siedepunkte den beigefügten Chlorwasserstoffgehalt hat, und rechts den Chlorwasserstoffgehalt einer Säure, welche durch anhaltendes Durchleiten von trockener Luft bei der angegebenen Temperatur eine constante Zusammensetzung angenommen hat[2]:

[1]) Berthelot, Compt. rend. 57, 430; Jahresber. für Chemie f. 1863, 60.

[2]) H. E. Roscoe und W. Dittmar, Chem. Soc. J. 12, 128; Jahresber. für Chemie f. 1859, 104.

Zusammensetzung von Salzsäurelösungen, welche bei constanter Temperatur unzersetzt destilliren.

Druck	Siedepunkt	Proc. an Chlorwasserstoff	Temperatur	Proc. an Chlorwasserstoff beim Durchleiten von Luft
0,10 m	61^0 bis 62^0	22,8	62^0	22,9
0,21	76^0 bis 77^0	22,1	77	22,2
0,30	84^0 bis 85^0	21,7	85	21,7
0,38	91	21,3	91	21,4
0,49	97	20,9	98	21,1
0,62	103	20,6	—	—

Ein entsprechendes Verhalten ist beobachtet [1]) worden bei der wässerigen Bromwasserstoff-, Jodwasserstoff-, Fluorwasserstoff- und Salpetersäure, sowie ferner bei der wässerigen Ameisensäure und Essigsäure.

Das Zusammensetzungsverhältniss der bei je einer bestimmten Temperatur mit constanter Zusammensetzung destillirenden Mischungen schwankt nach den angeführten Untersuchungen bei den wässerigen Wasserstoffsäuren für Druckänderungen von 0,5 m bis 2,50 m in folgender Weise: $HCl + 6,7\,H_2O$ bis $9,3\,H_2O$; $HBr + 4,2\,H_2O$ bis $5\,H_2O$; $HJ + 4,7\,H_2O$ bis $5,5\,H_2O$.

Beim Durchleiten eines Luftstromes durch concentrirte Lösungen der Wasserstoffsäuren bei 12^0 wurden folgende Zusammensetzungsgrenzen erhalten [2]):

$$HCl + 6,5\,H_2O;\ HBr + 4,2\,H_2O;\ HJ + 4,7\,H_2O.$$

Tritt der Fall nicht ein, dass die Mischung bei einem gewissen Zusammensetzungsverhältniss als Ganzes destillirt, so wird die Flüssigkeit immer ärmer an dem flüchtigeren Bestandtheil unter allmählichem Ansteigen der Siedetemperatur bis zum Siedepunkt des weniger flüchtigen. Eine derartige Abhängigkeit des Mengenverhältnisses im Destillat von den Dampfspannungen der Bestandtheile bei den jeweiligen Destillationstemperaturen wie bei Flüssigkeitsgemengen (siehe S. 179) ist nicht zu erkennen. Es lehren dies die nachfolgenden Beobachtungsergebnisse [3]) an Mischungen von Schwefelkohlenstoff und Benzol. Beide Körper lassen keine gegenseitige chemische Einwirkung vermuthen, sind

[1]) H. E. Roscoe, Chem. Soc. J. **13**, 146; **15**, 270; Jahresber. für Chemie f. 1860, 63; f. 1862, 235.

[2]) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **4**, 489.

[3]) F. D. Brown, Chem. Soc. J. **35**, 547; Jahresber. für Chemie f. 1879, 62.

von sehr verschiedener Dichte, aber fast gleichem Molekulargewicht $CS_2 = 76$, $C_6H_6 = 78$. Dieselben zeigen eine Ausdehnung beim Mischen, welche für ungefähr gleiche Molekülzahlen am grössten ist, wie die Vergleichung der Werthe der dritten Columne nachstehender Tabelle mit denjenigen der zweiten Columne ergiebt, welch letztere unter der Voraussetzung berechnet sind, dass das Volum jeder Mischung gleich sei der Summe der Volume der Bestandtheile für sich:

Dichte von Benzol-Schwefelkohlenstoff-Mischungen.

Gewichtsproc. CS_2	Berechnete Dichte d bei 19,80°	Beobachtete Dichte D bei 19,80°	$\frac{d}{D}$
0,000	0,88034	0,88034	1,00000
12,634	0,91561	0,91307	1,00278
24,926	0,95274	0,94744	1,00559
39,419	1,00059	0,99354	1,00710
40,961	1,00596	0,99868	1,00729
50,388	1,04012	1,03126	1,00859
61,020	1,08153	1,07250	1,00842
65,387	1,09952	1,09132	1,00751
72,463	1,12996	1,12241	1,00673
79,805	1,16338	1,15700	1,00552
82,799	1,17758	1,17184	1,00490
94,673	1,23751	1,23459	1,00236
100,000	1,26642	1,26642	1,00000

Die Hauptergebnisse bei den Destillationsversuchen sind in folgender Tabelle zusammengefasst. Die aus den in Columne VI verzeichneten Producten der Werthe der Columnen IV und V abgeleiteten Procente stimmen nicht mit den beobachteten der Columne III überein. Wenn aber die Zahlen der Columne IV, statt mit den veränderlichen Verhältnissen der Columne V, mit der constanten Grösse 3,8 multiplicirt werden, so werden die aus diesen Producten abgeleiteten Procente nahe gleich den beobachteten der Columne III.

Destillation von Benzol - Schwefelkohlenstoff - Mischungen.

I CS_2 - Proc. in der Mischung	II Siedepunkt	III CS_2 - Proc. im Dampf	IV Molekülverhältniss in der Mischung	V Dampfspannungsverhältniss beim Siedepunkt	VI Product dieser Verhältnisse, IV. V.	VII Der VI entsprechende CS_2 - Proc.	VIII Der IV . 3,8 entsprechende CS_2 - Proc.
0	80,2^0	0,0	0,000	2,7008	0,0000	0,00	0,0
5	76,2	18,0	0,053	2,7519	0,1459	12,73	16,8
10	72,5	30,6	0,011	2,8013	0,3109	23,72	29,7
15	69,4	40,7	0,176	2,8439	0,5005	33,36	40,1
20	66,6	48,7	0,250	2,8845	0,7211	41,90	48,7
25	64,2	55,4	0,333	—	—	—	—
30	62,2	61,2	0,429	2,9511	1,2660	55,87	62,0
35	60,4	66,3	0,538	—	—	—	—
40	58,8	70,7	0,667	3,0053	2,0045	66,72	71,7
45	57,3	74,4	0,818	—	—	—	—
50	55,7	77,7	1,000	3,0568	3,0568	75,35	79,2
55	54,3	80,2	1,222	—	—	—	—
60	53,0	82,9	1,500	3,1043	4,6565	82,32	85,1
65	51,9	85,3	1,857	—	—	—	—
70	50,9	87,7	2,333	3,1421	7,3305	88,00	89,9
75	50,0	89,8	3,000	—	—	—	—
80	49,2	91,8	4,000	3,1741	12,6964	92,70	93,8
85	48,4	93,8	5,667	—	—	—	—
90	47,8	95,9	9,000	3,2014	28,8126	96,65	97,2
95	47,2	97,9	19,000	—	—	—	—
100	46,6	100,0	—	3,2248	—	100,00	100,0

Der Siedepunkt von Alkohol-Wasser-Mischungen nach verschiedenen Verhältnissen schwankt zwischen 91,5° und 99,5° [1]). Bei der Destillation einer Mischung von 29 Thln. absolutem Alkohol und 8 Thln. Wasser trat eine merkliche Scheidung der Bestandtheile nicht ein [2]).

Siedepunkte der Alkohol-Wasser-Gemische [3]).

Gew.-Proc. an absolut. Alkohol	Siedepunkt		Unterschied
	beobachtet	berechnet*)	
0	99,4°		
10	90,98	97,25	— 6,27
20	86,50	95,10	— 8,60
30	84,01	92,95	— 8,94
40	82,52	90,90	— 8,38
45	81,99	89,72	— 7,73
50	81,33	88,60	— 7,27
60	80,47	86,50	— 6,03
70	79,61	84,35	— 4,74
80	78,84	82,20	— 3,36
90	78,01	80,05	— 2,04
100	77,89		

Siedepunkte der Holzgeist-Wasser-Mischungen [4]).

Gew.-Proc. an Holzgeist	Siedepunkt		Unterschied
	beobachtet	berechnet*)	
0	99,93°		
10	82,57	95,80°	— 13,23°
20	75,26	91,76	16,56
30	70,68	87,53	16,85
40	68,31	83,40	15,09
50	67,08	79,26	11,18
60	65,75	75,13	9,38
70	64,65	71,00	6,35
80	63,13	66,87	3,74
90	60,96	62,73	1,77
100	58,60		

*) Diese berechneten Werthe sind unter der Voraussetzung abgeleitet, dass der Einfluss eines Bestandtheils der Mischung auf den Siedepunkt proportional seiner Gewichtsmenge sei.

[1]) Bellanger, Compt. rend. **74**, 1138; Jahresber. für Chemie f. 1872, 38.
[2]) Berthelot, Jahresber. für Chemie f. 1863, 61.
[3]) A. Dupré und F. J. M. Page, Phil. Trans. 1869, 606; Jahresber. für Chemie f. 1869, 96.
[4]) A. Dupré, Lond. R. Soc. Proc. 1872, **20**, 338; Jahresber. für Chemie f. 1872, 56.

Eine Mischung gleicher Volume von Kohlenstofftetrachlorid vom Siedepunkt 76,6° und von Methylalkohol vom Siedepunkte 65,2° liess bei der Destillation 46,5 Proc. des Ganzen zwischen 55,6° und 55,9°, also nahe 10° unter dem Siedepunkte des flüchtigeren Bestandtheils, übergehen[1]). Von einer Mischung von ungefähr 2 Gewichtstheilen Kohlenstofftetrachlorid und 1 Gewichtstheil Methylalkohol ging in die ersten Fractionen des Destillats das Kohlenstofftetrachlorid in reichlichster Menge über, mit steigender Temperatur nahm der Bruchtheil an Methylalkohol allmählich zu, bis eventuell reiner Alkohol übergeht[2]).

Der Siedepunkt von Salzlösungen[3]) liegt höher als derjenige des Wassers, und zwar für das nämliche Salz um so höher, je grösser der Gehalt der Lösung an Salz ist. Dabei ist der Einfluss verschiedener Salze verschieden gross. Es weist dies darauf hin, dass die in einer Salzlösung auf ein Wassermolekül ausgeübte Anziehung grösser ist als in reinem Wasser. Demgemäss ist auch die Spannkraft des Wasserdampfes aus Lösungen immer kleiner als diejenige des aus reinem Wasser entwickelten Dampfes[4]). Für die aus siedenden Salzlösungen sich entwickelnden Dämpfe ist zwar nicht dargethan, dass sie die gleiche Temperatur haben, wie die siedende Flüssigkeit, aber doch ausser Zweifel gesetzt, dass ihre Temperatur die von 100° übersteigt und mit dem Siedepunkte der Flüssigkeit wächst[5]). Die nachstehende Tabelle giebt für einige Salzlösungen in der ersten Columne die Siedepunkte, in den folgenden den betreffenden Gehalt an überschriebenem, wasserfreiem Salz auf 100 Theile Wasser[6]). Unter dem Querstriche ist in drei Fällen der Siedepunkt und Gehalt der gesättigten Lösung angegeben:

[1]) T. E. Thorpe, Chem. Soc. J. **35**, 544; Jahresber. für Chemie f. 1879, 61 u. 62.

[2]) C. C. Starling, ebendaselbst.

[3]) Legrand, Ann. chim. phys. **59**, 423.

[4]) A. Wüllner, Pogg. Ann. **103**, 529; **105**, 85; **110**, 564; Jahresber. für Chemie f. 1858, 42 bis 47; 1860, 47. — E. Pauchon, Compt. rend. 1879, **89**, 752; Ann. Phys. Beibl. 1880, **4**, 446.

[5]) Magnus, Pogg. Ann. **112**, 408; Jahresber. für Chemie f. 1861, 85.

[6]) Nach Legrand, Ann. chim. phys. **59**, 423.

Siedepunkte von wässerigen Salzlösungen.

Siede-temperatur	Chlor-calcium	Essigsaures Kali	Salpeter	Kochsalz	Chlorbaryum
101⁰	10,0	10,5	12,2	7,7	19,6
102	16,5	20,0	26,4	13,4	32,5
103	21,6	28,6	42,2	18,3	44,5
104	25,8	36,4	59,6	23,1	56,0
105	29,4	43,4	78,3	27,7	104,4⁰ }
110	44,0	73,3	185,9		60,1 }
120	73,6	136,9	115,9⁰ }		
130	104,6	213,0	335,1 }		
140	136,3	308,3			
152	178,1	467,6			
168	252,8	775,0			
180	325,0	169,0⁰ }			
		798,2 }			

Eine Aufführung der in jedem grösseren Lehrbuch der Chemie angegebenen Siedepunkte der einzelnen chemischen Verbindungen liegt nicht im Zwecke dieses Buches. Doch ist ferner eine grössere Anzahl gelegentlich der Zusammenstellung von Verdampfungswärmen in Kapitel XXI beigegeben. Nur einige neuerdings bestimmte Siedetemperaturen von extremer Lage sollen noch hier ihre Stelle finden:

Hochgelegene Siedepunkte [1]).

Substanz	Siedepunkt
Tellurdichlorid	327⁰
Anthracen	339⁰ bis 359⁰
Quecksilberjodid	339 „ 359
Palmitinsäure	339 „ 359
Stearinsäure	359 „ 383
Arsenjodür, AsJ_3	394 „ 414
Tellurtetrachlorid	414 „ 427
Tellurtetrabromid, $TeBr_4$	339⁰
Antimonjodid, SbJ_3	414 bis 427
Wismuthchlorür, $BiCl_3$	427 „ 439
Schwefel	446 „ 451
Zinnchlorid	617 „ 628
Zinnbromid	617 „ 634
Selen	676 „ 683
Zinkbromid	695 „ 699
Zinkchlorid	708 „ 719
Thalliumchlorür, $TlCl$	719 „ 731
Thalliumjodür, TlJ	806 „ 814
Calciumbromid, $CaBr_2$	806 „ 812
Calciumjodid, CaJ_2	708 „ 719
Kupferchlorid, $CuCl_2$	954 „ 1032
Kupferbromid, $CuBr_2$	861 „ 954
Kupferjodid, CuJ_2	759 „ 772
Cadmium	772⁰
Kalium	719 bis 731
Natrium	861 „ 954
Bleichlorid	861 „ 954
Bleijodid, $\dot{P}bJ_2$	861 „ 954
Cadmiumchlorid	861 „ 954
Wismuth	1090 „ 1450
Antimon	1090 „ 1450
Blei	1450 „ 1600
Zinn	1450 „ 1600

[1]) Th. Carnelley und W. C. Williams, Chem. Soc. Journ. **33**, 281; **35**, 563 bis 567; **37**, 126; Jahresber. für Chemie f. 1878, 36; f. 1879, 58; f. 1880, 38. Die obigen Siedepunktsgrenzen wurden festgestellt durch das Schmelzen und Nichtschmelzen von Salzen oder Metallen von bekanntem Schmelzpunkt (siehe Kapitel XXI) im Dampfe der zu untersuchenden Substanz.

Hochgelegene Siedepunkte[1]).

Substanz	Druck	Siedepunkt	Bemerkungen
Reines Anthracen	755 mm	14° bis 15° unter dem Siedepunkt des Quecksilbers	—
Anthrachinon	758,5	17,2° „ 18° über „ „ „ „	—
Phtalsäurephenon, $H_4C_6(COC_6H_5)_2$. . .	—	17° „ 21° unter „ „ „ „	zersetzt sich
Diphenylendisulfid, $(C_6H_4)_2S_2$	765	8° „ 9° über „ „ „ „	Schmelzp. 154° corr.
Tetraphenylmethan, $C(C_6H_5)_4$	754	2° „ 1° unter „ „ „ „	—
Arsen[2])	—	Sublimationstemperatur 450°	—

Niedriggelegener Siedepunkt[3]).

Substanz	Siedepunkt
Feste Kohlensäure, CO_2	— 78,2°

[1]) J. M. Crafts, Ann. chim. phys. (5) **14**, 409 bis 426; Jahresber. für Chemie f. 1878, 67. Die Bestimmungen geschahen vermittelst einer neuen Form des Luftthermometers.

[2]) E. G. M. Conechy, Ann. Phys. Beibl. 1880, **4**, 656, aus Chem. News 1880, **41**, 189.

[3]) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **14**, 442; Jahresber. für Chemie f. 1878, 36.

XVIII. Dampfspannung; absolute Siedetemperatur oder kritischer Punkt; kritischer Druck.

Die Dampfspannung der Körper nimmt mit steigender Temperatur zu. Jede Flüssigkeit beginnt zu sieden, wenn ihre Dampfspannung dem auf ihr lastenden Druck gleich gekommen ist. Der Siedepunkt erhöht sich mit steigendem Druck. Wenn die Dampfspannung des Wassers bei 100° gleich 760 mm Quecksilberhöhe und bei 50° gleich 92 mm ist, so siedet das Wasser unter einem Druck von 760 mm bei 100° und unter einem Druck von nur 92 mm schon bei 50°. Bis jetzt ist ein näheres allgemein giltiges Gesetz noch nicht erkannt worden, nach welchem die Dampfspannung mit der Temperatur zunimmt oder der Siedepunkt vom Druck abhängt. Für jede einzelne Flüssigkeit ist diese Beziehung durch Versuche besonders festzustellen. Nachstehende Tabellen geben einen Auszug der aus den Beobachtungen an Wasser und Quecksilber hervorgegangenen Werthe, welche bei physikalischen und chemischen Untersuchungen häufig zur Anwendung kommen.

Dampfspannung des Quecksilbers [1]).

Temperatur des Luftthermometers	Dampfspannung mm	Temperatur des Luftthermometers	Dampfspannung mm	Temperatur des Luftthermometers	Dampfspannung mm
0°	0,0200	160°	5,9002	320°	368,73
10	0,0268	170	8,0912	330	450,91
20	0,0372	180	11,00	340	548,35
30	0,0530	190	14,84	350	663,18
40	0,0767	200	19,90	360	797,74
50	0,1120	210	26,35	370	954,65
60	0,1643	220	34,70	380	1139,65
70	0,2410	230	45,35	390	1346,71
80	0,3528	240	58,82	400	1587,96
90	0,5142	250	75,75	420	2177,53
100	0,7455	260	96,73	440	2933,99
110	1,0734	270	123,01	460	3888,14
120	1,5341	280	155,17	480	5072,43
130	2,1752	290	194,46	500	6520,25
140	3,0592	300	242,15	520	8264,96
150	4,2664	310	299,69		

[1]) Regnault, Mémoires de l'académie 1862, **26**, 506 bis 526.

Dampfspannung des Wassers [1]).

Temperatur	Dampfspannung mm	Temperatur	Dampfspannung mm	Temperatur	Dampfspannung mm
— 32°	0,320	+ 18°	15,357	+ 105	906,410
— 30	0,386	19	16,346	110	1075,370
— 25	0,605	20	17,391	115	1269,410
— 20	0,927	21	18,495	120	1491,280
— 15	1,400	22	19,659	125	1743,88
— 10	2,093	23	20,888	130	2030,28
— 5	3,113	24	22,184	135	2353,73
— 2	3,941	25	23,550	140	2717,63
— 1	4,263	26	24,988	145	3125,55
0	4,600	27	26,505	150	3581,23
+ 1	4,940	28	28,101	155	4088,56
2	5,302	29	29,782	160	4651,62
3	5,687	30	31,548	165	5274,54
4	6,097	35	41,827	170	5961,66
5	6,534	40	54,906	175	6717,43
6	6,998	45	71,391	180	7546,39
7	7,492	50	91,982	185	8453,23
8	8,017	55	117,478	190	9442,70
9	8,574	60	148,791	195	10519,63
10	9,165	65	186,945	200	11688,96
11	9,792	70	233,093	205	12955,66
12	10,457	75	288,517	210	14324,80
13	11,162	80	354,643	215	15801,33
14	11,908	85	433,041	220	17390,36
15	12,699	90	525,450	225	19097,04
16	13,536	95	633,778	230	20926,40
17	14,421	100	760,000		

[1]) Regnault, Mémoires de l'académie 1847, **21**, 624 bis 626.

Siedepunkt des Wassers bei verschiedenem Luftdruck [1]).

Siede-temperatur	Barometer-stand	Siede-temperatur	Barometer-stand
98,5⁰	720,15 mm	99,5⁰	746,50 mm
98,6	722,75	99,6	749,18
98,7	725,35	99,7	751,87
98,8	727,96	99,8	754,57
98,9	730,58	99,9	757,28
99,0	733,21	100,0	760,00
99,1	735,85	100,1	762,73
99,2	738,50	100,2	765,46
99,3	741,16	100,3	768,20
99,4	743,83	100,4	771,95

Die bei einer bestimmten Temperatur nicht überschreitbare Gleichgewichtsspannung des mit der Flüssigkeit in Berührung befindlichen Dampfes, die Spannung des gesättigten Dampfes, nimmt also mit steigender Temperatur in wachsendem Maasse zu, wie auch die vorstehenden Beispiele lehren. Diesem Verhalten entsprechend ist andererseits zur Verflüssigung eines Dampfes oder Gases ein um so stärkerer Druck erforderlich, je höher die Temperatur ist. Hat man Wasserdampf bei 50⁰ von beliebiger Spannung, welche natürlich nach obiger Tafel nur bis höchstens 92 mm gehen kann, so wird bei zunehmendem Druck die Spannung wachsen, bis sie bei gleichgehaltener Temperatur von 50⁰ die entsprechende Maximalspannung von 92 mm erreicht hat.

Eine weitere Verringerung des Dampfvolums kann dann eine fernere Zunahme der Spannung nicht mehr zur Folge haben, sondern nur eine entsprechende Umwandlung von Dampf in Wasser, der Art, dass der zurückbleibende Dampf stets die Spannung von 92 mm behält. Bei 100⁰ würde die Condensation des Wasserdampfes erst durch einen Druck von mindestens 760 mm erfolgen; bei 200⁰ erst durch einen solchen von 11689 mm. Umgekehrt kann Wasser überhaupt nicht in Dampfform übergehen, wenn der auf ihm lastende Druck bei 50⁰ grösser ist als 92 mm, bei 100⁰ grösser als 760 mm, bei 200⁰ grösser als 11689 mm.

Aber für jeden Körper, soweit er unzersetzt in Gasform übergehen kann, besteht eine Temperaturgrenze, von welcher an aufwärts er unter

[1]) Regnault, Mémoires de l'académie 1847, **21**, 633.

allen Umständen die Gasform annimmt, wie gross auch der Druck sein möge. Oberhalb derselben ist der Körper ein permanentes Gas, und kein noch so grosser Druck vermag ihn aus der Gasform in den flüssigen Zustand überzuführen. Daher nennt man diese Temperaturgrenze die absolute Siedetemperatur oder auch den kritischen Punkt[1]). Die Spannung der Flüssigkeitsdämpfe ist bis zur Temperatur des absoluten Siedens von dem von der Flüssigkeit und den Dämpfen erfüllten Raume unabhängig. Oberhalb der kritischen Temperatur verwandeln sich die Flüssigkeiten in geschlossenen Räumen unabhängig vom Druck und Volum in Dampf und für die gleiche Substanzmenge wird der Druck vom Raume bedingt.

Beobachtete absolute Siedetemperaturen oder kritische Punkte.

Substanz	Temperatur	Druck atm	Volum
Kohlensäure	30,92° [2])	74	—
Aether	200° [3])	37 bis 38	geringer als das 2fache der ursprünglichen Flüssigkeit.
Aether	200° [4])	—	das 4fache der ursprünglichen Flüssigkeit.
Aether	196° [13])	—	—
Aether	188° [5])	37,5	das 3fache der ursprünglichen Flüssigkeit.
Aether	188° [6])	42	das 6fache der ursprünglichen Flüssigkeit.
Schwefelkohlenstoff	275° [6])	78	das 2½fache der ursprünglichen Flüssigkeit.
Alkohol	259° [7])	119	geringer als das 3fache der ursprünglichen Flüssigkeit.
Alkohol	234,3° [8])	64,5	—
Wasser	wenig verschieden von derjenigen des schmelzenden Zinks (423°) [9])	—	ungefähr das 4fache der ursprünglichen Flüssigkeit.
Aethylchlorid	ungefähr 170° [10])	—	—
Schwefeldioxyd	ungefähr 140° [11]); 157° bis 161° [13])	—	—
Siliciumchlorid	235° bis 240° [12])	—	—
Chlor	148° [13])	—	—
Siliciumwasserstoff	— 0,5° [14])	100	—

[1]) Was Andrews (Pogg. Ann. Ergänzungsband 5, 64; Lond. R. Soc. Proc. 23, 514; 24, 455; Jahresber. für Chemie f. 1870, 25; f. 1875, 28; f. 1876, 38)

Nach vorstehenden Beobachtungen scheint die Temperatur der vollständigen Verflüchtigung einer Flüssigkeit unabhängig zu sein von dem Verhältniss ihres Volums zu dem für die Ausdehnung dargebotenen Raum.

Dampfspannungen bei der kritischen Temperatur[15]).

Namen der Flüssigkeit	Temperatur des absoluten Siedens	Dampfspannung in Atmosphären	
Aether	190,0°	36,9	
Schwefelkohlenstoff . .	271,8	74,7	
Schweflige Säure . . .	155,4	78,9	
Alkohol	234,3	62,1	Nach C. de Latour ist die gesuchte Temperatur = 259° und die ihr entsprechende Spannung = 119 atm.
Chloräthyl	182,6	52,5	
Benzol	280,6	49,5	
Aceton	232,8	52,2	Beim längeren Experimentiren stieg die kritische Temperatur bis 237,5° und die Dampfspannung bis 60 atm.
Essigsäureäthyläther . .	239,8	42,6	
Chloroform	260,6	54,9	
Ameisensäureäthyläther	230,0	48,7	
Essigsäuremethyläther .	229,8	57,6	
Diäthylamin	220,0	38,7	

„critical point" nennt, ist von Mendelejeff (Pogg. Ann. 1870, **141**, 168; Jahresber. für Chemie f. 1870, 31) als „absoluter Siedepunkt" bezeichnet worden, bei dem die Cohäsion der Flüssigkeit = 0 ist, die latente Verdampfungswärme auch = 0 ist und die Flüssigkeit sich unabhängig von Druck und Volum in Dampf verwandelt; auch Avenarius (Pogg. Ann. 1874, **151**, 303; Jahresber. für Chemie f. 1874, 14) findet die Bedingung, dass die innere latente Wärme = 0 sei.

2) Th. Andrews, Chem. Soc. J. (2) **18**, 74 aus Phil. Transactions; Jahresber. für Chemie f. 1870, 27. — Schon Faraday (Pogg. Ann. 1848 Ergänzungsband **2**, 210) vermuthete für Kohlensäure das Eintreten des „Cagniard de la Tour'schen Zustandes" bei 90° F. = 30,2° C.

3) Cagniard de la Tour, Ann. chim. phys. 1822, **21**, 180 u. 181.

4) C. Wolf, Ann. chim. phys. 1857, (3) **59**, 270.

5) Cagniard de la Tour, Ann. chim. phys. 1823, **22**, 411 u. 412.

6) Cagniard de la Tour, Ann. chim. phys. 1823, **22**, 413.

7) Cagniard de la Tour, Ann. chim. phys. 1822, **21**, 180 u. 181.

8) J. B. Hannay, Lond. R. Soc. Proc. 1880, **30**, 485.

9) Cagniard de la Tour, Ann. chim. phys. 1822, **21**, 182.

10) Ch. Drion, Ann. chim. phys. 1859, (3) **56**, 33. 11) Ders. das. 37.

12) D. Mendelejeff, Pogg. Ann. 1870, **141**, 622.

13) A. Ladenburg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, 822; Jahresber. für Chemie f. 1878, 36.

14) Ogier, Compt. rend. **88**, 236; Jahresber. für Chemie f. 1879, 71.

15) W. Sajotschewsky, Ann. Phys. Beibl. 1879, 741 bis 743, aus einem Auszug aus einer russischen Arbeit von Prof. Avenarius in Kiew; Jahresber. für Chemie f. 1879, 65.

Die Erfahrungen bezüglich der absoluten Siedetemperatur oder des kritischen Punkts wiesen den Weg, auf welchem man die seitherigen permanenten Gase wie Sauerstoff und Wasserstoff in letzterer Zeit verflüssigt hat. Nachdem man erkannt hatte, dass oberhalb der kritischen Temperatur kein noch so starker Druck eine Verflüssigung zu Wege bringen kann, versuchte man bei den seitherigen permanenten Gasen die Mitwirkung einer möglichst niedrigen Temperatur. Auf diese Weise gelang es, die nachbenannten Gase bei den verzeichneten Temperaturen unter den beigeschriebenen Drucken zu verflüssigen, und nach Aufhebung des Druckes durch die starke Verdunstungskälte zum Theil auch vorübergehend in fester Form zu beobachten.

Verflüssigung permanenter Gase.

Substanz	Temperatur	Druck	Zustand
Sauerstoff[1]	— 140°	320 atm	flüssig
	— 140°	252	Maximalspannung des über dem Flüssigen befindlichen Dampfes
	— 130°	273	
Wasserstoff[1]	— 140°	650	flüssig
Luft[2]	durch Stickoxydul erzeugt	200	flüssig
Stickoxyd[3]	— 11°	104	flüssig
	+ 8°	270	gasförmig
Aethan[4]	+ 4°	46	flüssig
Acetylen[4]	+ 1°	48	"
	+ 2,5°	50	"
	+ 10°	63	"
	+ 18°	83	"
	+ 25°	94	"
	+ 31°	103	"
Siliciumwasserstoff[5]	+ 10°	200 bis 300	Gas
	0°	150 bis 200	"
	— 1°	100	flüssig
	— 5°	70	"
	— 11°	50	"

[1]) R. Pictet, Compt. rend. **85**, 1214, 1220, 1270; **86**, 106; Arch. phys. nat. (2) **61**, 16 bis 108; Ann. chim. phys. (5) **13**, 145 bis 228; Jahresber. für Chemie f. 1877, 69, 70; f. 1878, 41, 42.

[2]) L. Cailletet, Compt. rend. **86**, 97; Ann. chim. phys. (5) **15**, 132 bis 144.

[3]) L. Cailletet, Compt. rend. **85**, 1016; Jahresber. für Chemie f. 1877, 68.

[4]) L. Cailletet, Compt. rend. **85**, 851, 852; Jahresber. für Chemie f. 1877, 68.

[5]) Ogier, Compt. rend. **88**, 236; Jahresber. für Chemie f. 1879, 71.

Für die vorerwähnten Körper bildet die höchste Temperatur, bei welcher eine Verflüssigung stattfand, eine untere Grenze für den kritischen Punkt. Beim Stickoxyd ist für letzteren zugleich eine obere Grenze gegeben. Da nämlich bei — 11° die Verflüssigung desselben schon durch einen Druck von 104 atm erfolgte, bei + 8° aber nicht einmal durch einen Druck von 270 atm, so liegt der kritische Punkt höher als — 11° und niedriger als + 8°, also zwischen — 11° und + 8°.

Eine gleichartige Flüssigkeit hat einen festen absoluten Siedepunkt. Zu diesem Nachweis sind verflüssigte Gase am geeignetsten, da diese leicht rein und trocken zu erhalten sind. Einige Aether dagegen, wie besonders Aethyl- und Methyl-Oxalat gaben unter verschiedenen Umständen nicht die nämliche Temperatur, wohl in Folge von Unreinigkeit oder Veränderlichkeit der Flüssigkeit bei hoher Temperatur [1]).

Der kritische Punkt einer Flüssigkeit scheint durch Einführung einer geringen Menge eines festen Körpers nur wenig zu steigen, nach folgendem Ergebniss von je zwanzig Versuchen [2]), bei welchen besondere Sorgfalt verwendet wurde auf den Ausschluss von Luftfeuchtigkeit, da absoluter Alkohol bei kurzem Verweilen an der Luft genügend Feuchtigkeit aufnimmt, um seinen kritischen Punkt zu ändern:

	Kritische Temperatur	Druck
Reiner Alkohol	234,3°	64,5 atm
Alkoholische Kaliumjodidlösung.	235,1°	65,8 „

Der Uebergang aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand bei der Verdichtung der Gase, namentlich der Kohlensäure, in der Nähe des absoluten Siedepunkts derselben erfolgt nicht allmählich, sondern plötzlich. Ferner bestehen die Nebelstreifen, die sich vor dem Erscheinen und dem Verschwinden der Flüssigkeit zeigen, schon aus verflüssigtem Gas. Ein Gemisch von Luft und Kohlensäure zeigte dieselben Erscheinungen. Die Vorgänge wurden durch Anwendung von blauem Galbanumöl, welches nur das verflüssigte Gas färbt, sichtbar gemacht [3]).

Bezüglich des kritischen Punktes gemischter Dämpfe wies das Verhalten der Kohlensäure oberhalb des kritischen Punktes des reinen Gases in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff, von Benzol, von Aether, von Stickoxyd, von Phosphortrichlorid, von Kohlenstofftetrachlorid, von Methylchlorid, von Acetylen, von Chlorwasserstoff, von Brom, von Kampher, von Luft und Kampher darauf hin, dass die Kohlensäure bei hohen Drucken mit diesen Substanzen eine Reihe unbeständiger che-

[1]) J. B. Hannay, Lond. R. Soc. Proc. 1880, **30**, 487; Jahresber. für Chemie f. 1880, 43.

[2]) J. B. Hannay, Lond. R. Soc. Proc. 1880, **30**, 485; Jahrerber. für Chemie f. 1880, 42.

[3]) L. Cailletet und P. Hautefeuille, Compt. rend. **92**, 840.

mischer Verbindungen bilde, welche zersetzt und wieder erzeugt werden je nach den Bedingungen der Temperatur und des Drucks in dem Medium[1]).

Die Verflüssigung der Kohlensäure erleidet durch Beimischung von Luft eine häufig sehr grosse Verzögerung. Es ist selbst möglich, eine Mischung von 1 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Luft bei 0^0 einem Druck von über 400 atm auszusetzen, ohne dass das Aussehen des Röhreninhalts sich ändert. Durch Zusammendrückung einer Mischung von 5 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Luft verflüssigt sich die Kohlensäure leicht. Bringt man den Druck auf 150 bis 200 atm, so wird der bisher concave Meniscus der flüssigen Säure flach, weniger ausgeprägt und verwischt sich stufenweise; endlich verschwindet die Flüssigkeit ganz. Die Röhre erscheint von einer gleichartigen Materie erfüllt, welche weiterhin einem jeden Druck widersteht wie eine Flüssigkeit. Bei nunmehriger langsamer Verminderung des Druckes beobachtet man bei einem constanten Druck für bestimmte Temperaturen ein plötzliches Erscheinen der Flüssigkeit; ein dicker Nebel entwickelt sich, verschwindet in einem Nu und bezeichnet das Niveau der wieder erscheinenden Flüssigkeit. Die flüssige Kohlensäure erscheint wieder:

bei 132 atm	für eine Temperatur von	+ $5{,}5^0$
„ 124 „	„ „ „ „	10
„ 120 „	„ „ „ „	13
„ 113 „	„ „ „ „	18
„ 110 „	„ „ „ „	19
bei über 350 atm	verflüssigt sich die Kohlensäure nicht bei	21

Die Erscheinung des Verschwindens der Flüssigkeit kann nicht durch die beim Zusammendrücken entbundene Wärme erklärt werden; denn bei dem Versuch taucht die Röhre in Wasser, welches sie auf einer constanten Temperatur erhält und die Zusammendrückung erfolgt langsam genug, um eine vollständige Abkühlung zu gewährleisten. Man kann daher annehmen, dass bei hohen Drucken ein Gas und eine Flüssigkeit sich in einander lösen können unter Bildung eines homogenen Ganzen[2]).

Durch vorheriges Zusammenpressen von Gasgemengen oberhalb des kritischen Temperaturpunkts und nachheriges Abkühlen ist es gelungen[3]), Mischungen von Kohlensäure mit beträchtlichen Mengen von Sauerstoff, von Wasserstoff oder von Stickstoff bei Temperaturen zu verflüssigen, die weit über dem absoluten Siedepunkt dieser Gase liegen.

[1]) J. Dewar, Lond. R. Soc. Proc. 1880, **30**, 538 bis 546; Jahresber. für Chemie f. 1880, 45.

[2]) L. Cailletet, Compt. rend. **90**, 210, Jahresber. für Chemie f. 1880, 46.

[3]) L. Cailletet und P. Hautefeuille, Compt. rend. 1881, **92**, 902, 1086 ff.

Die kritische Temperatur für Aether ist 195,5°, für Benzol 291,7°, für das Gemenge von beiden 240,7° [1]).

Nach angestellten Versuchen [2]) über die Oberflächenspannung an der gemeinschaftlichen Trennungsfläche von Flüssigkeiten und Gasen, bei welchen ein enges Capillarrohr in die in einem Glasrohr befindliche Flüssigkeit gestellt, die Drucke durch geeignete Compressionsvorrichtungen erzeugt und die Steighöhen der Flüssigkeiten gemessen wurden, nimmt die gemeinschaftliche Oberflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Gas für Alkohol, Aether, alkoholische Lösung von Chlorcalcium, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Wasser erheblich mit zunehmendem Drucke des Gases ab. Diese Abnahme ist bei niederen Drucken grösser als bei höheren. Dieselbe ändert sich für eine und dieselbe Flüssigkeit mit der Natur des Gases, welches mit der Flüssigkeit comprimirt wird. Bei Alkohol, Aether, alkoholischer Chlorcalciumlösung bedingt Luft eine grössere Verminderung der Capillarconstante als Wasserstoff. Die Abnahme der Capillarconstante α ist für einige der untersuchten Flüssigkeiten so erheblich (bei Aether und Luft ist α schon bei einem Druck von $140 \frac{\text{kg}}{\text{qcm}}$ auf die Hälfte gesunken), dass vermuthlich schon mit Gasdrucken, die ohne zu grosse Schwierigkeiten erreicht werden können, die Oberflächenspannung Null wird, mithin die Flüssigkeiten bei gewöhnlicher Temperatur in den Cagniard de la Tour'schen Zustand (vgl. S. 195, 2) übergehen können. Bei etwas höherer Temperatur wird voraussichtlich die Capillarconstante mit dem Gasdruck schneller sinken und mithin jener Zustand eher erreicht werden.

Die hiernach gegebene Möglichkeit, Flüssigkeiten durch Hinzupumpen von Gasen, die sich über ihrer kritischen Temperatur befinden, in Gasform überzuführen, deutet auf die Möglichkeit, diejenigen festen Körper, welche ihren Schmelzpunkt mit steigendem Druck erniedrigen, durch blossen Druck eines indifferenten Gases gasförmig zu machen. Ferner ist durch Versuche [3]) erwiesen worden, dass gelöste Substanzen beim Uebergang der Flüssigkeit in den Cagniard de la Tour'schen Zustand durch Temperaturerhöhung mit in diesen Zustand übergeführt werden. Daher muss man auf die Möglichkeit schliessen, Körper, wie Salze oder dergleichen, die in Flüssigkeiten gelöst sind, bei gewöhnlicher Temperatur durch Gasdruck mit der Flüssigkeit gasförmig zu machen.

Ebenso wie die Capillarconstante einer Flüssigkeit mit zunehmendem Gasdrucke abnimmt, muss auch die latente Verdampfungswärme derselben mit wachsendem Drucke abnehmen. Es ist erfahrungsmässig fest-

[1]) W. Ramsay, Lond. R. Soc. Proc. 1881, 31, 194.

[2]) A. Kundt, Berl. Akad. Ber. 1880, 812 bis 824; Jahresber. für Chemie f. 1880, 47.

[3]) J. B. Hannay und J. Hogarth, Lond. R. Soc. Proc. 29, 324; 30, 178; Jahresber. für Chemie f. 1879, 76; f. 1880, 40.

gestellt, dass die Verdampfungswärme der Flüssigkeiten mit der Temperatur abnimmt. Bei der kritischen Temperatur muss dieselbe Null sein [vgl. S. 195 den Schluss der Anmerkung [1])]. Da nun die kritische Temperatur durch Hinzutreten eines nicht condensirbaren Gases sinkt, wird bei höheren Gasdrucken die latente Wärme einer Flüssigkeit schon bei niedrigerer Temperatur Null, mithin muss dieselbe allgemein mit zunehmendem Gasdruck abnehmen. Bei hinreichend hohem Gasdruck muss man daher eine Flüssigkeit durch Zuführen einer beliebig kleinen Wärmemenge verdampfen können.

Was die Erklärung des Bestehens eines absoluten Siedepunktes anlangt, so darf man sich vorstellen, dass von einer gewissen Temperatur ab, auch unabhängig vom dargebotenen Raum, die innerhalb eines Flüssigkeitsmoleküls bestehende gegenseitige Anziehung der es zusammensetzenden einzelnen Gasmoleküle nicht mehr im Stande sein wird, die trennende Wirkung der lebendigen Kraft derselben zu überwinden. Jedes Flüssigkeitsmolekül wird sich spalten, sobald sein Bewegungszustand dieser Temperatur entspricht. Ist diese Temperatur zur Mitteltemperatur (siehe S. 108) geworden, so wird die Hälfte der Flüssigkeitsmoleküle gespalten sein, entsprechend den Dissociationsgesetzen (siehe S. 112). Der Flüssigkeitszustand hört auf, wenn die relative Zahl der noch unzersetzten Flüssigkeitsmoleküle nicht mehr beträchtlich genug ist, um durch ihr Bestehen und ihre gegenseitige Anziehung den Flüssigkeitszustand bedingen zu können, sondern innerhalb der kleinstmöglichen Gasmoleküle vertheilt bleibt und sich wie diese bewegt. Ein solches Bestehen complicirter zusammengesetzter Moleküle als Gasmoleküle zwischen den einfachsten Gasmolekülen ist ja ohnehin schon erwiesen für Gase, welche nicht weit von ihrem Condensationspunkt entfernt sind (siehe S. 88 u. 155 ff.). Die absolute Siedetemperatur oder der kritische Punkt, d. h. die Temperatur, bei welcher die noch vorhandenen Flüssigkeitsmoleküle in ihrem Verhältniss zu den Gasmolekülen nicht mehr zahlreich genug sind und eine zu hohe lebendige Kraft der Molekularbewegung erlangt haben, um die Ausscheidung von Flüssigkeit bedingen zu können, wird wohl stets höher liegen als die Spaltungstemperatur der einzelnen Flüssigkeitsmoleküle, bei welcher als Mitteltemperatur die Hälfte der Substanz noch aus complicirteren Flüssigkeitsmolekülen besteht. Dabei möchte ein geringes Schwanken der absoluten Siedetemperatur mit der Grösse des dargebotenen Raumes immerhin nicht ausgeschlossen sein, wenn auch andererseits beim Ausgang vom Gaszustand der kritische Punkt, d. h. die höchste Temperatur, bei welcher überhaupt noch durch Drucksteigerung eine Verflüssigung möglich ist, einen ganz bestimmten Temperaturpunkt bezeichnet.

Diese dargelegten Erwägungen lassen es begreiflich erscheinen, wie die gleiche Substanzmenge in dem gleichen Raum oberhalb der kritischen Temperatur nur als Gas erscheinen kann und unterhalb derselben als Flüssigkeit, oder dass nachgewiesenermaassen Flüssigkeiten wie Alkohol,

Aether, Wasser (siehe die Tabelle auf S. 194) bei gewissen Temperaturen vollständig in zugeschmolzenen Röhren verdampfen, deren Rauminhalt nur wenig grösser ist als das Volum der Flüssigkeit. Dieselben machen aber die Annahme unumgänglich, dass nahe oberhalb des kritischen Punktes das Gas noch Flüssigkeitsmoleküle und nahe unterhalb desselben die Flüssigkeit noch Gasmoleküle aufgelöst enthält.

Diese Anschauung bietet zugleich den Erklärungsgrund für die erfahrungsmässige Abnahme der eigentlichen Verdampfungswärme (siehe Kapitel XXI, 2: „Verdampfungswärmen") beim jeweiligen Siedepunkt mit steigendem Drucke, welche aus theoretischen Gründen bis zur Grenze Null für den absoluten Siedepunkt geht (siehe S. 195 und 200). Ein grosser Theil der complicirteren Flüssigkeitsmoleküle wird beim absoluten Siedepunkt überhaupt nicht gespalten in die einzelnen chemischen Grundmoleküle, in die kleinstmöglichen Gasmoleküle, und soweit diese Spaltung zur Annahme des Gaszustandes überhaupt erforderlich ist, hat dieselbe und die ihr entsprechende durch Wärmezufuhr zu leistende Arbeit schon bei der vorgängigen Temperaturerhöhung der Flüssigkeit bis zur absoluten Siedetemperatur allmählich stattgefunden.

Da der Siedepunkt mit abnehmendem Druck fällt, während der Schmelzpunkt vom Druck ziemlich unabhängig ist, so kann es kommen, dass ein fester Körper in Gasform übergeht ohne vorher zu schmelzen. Diese Erscheinung der Verdampfung ohne Schmelzung zeigt bei gewöhnlichem Druck z. B. das Arsen, welches nur bei höherem Drucke geschmolzen werden kann. Das Perchloräthan, C_2Cl_6, besitzt bei seinem Schmelzpunkte von 186^0 eine den Druck von 1 atm wenig übersteigende Dampfspannung und kann daher bei gewöhnlichem Luftdrucke in völlig reinem Zustande nicht geschmolzen werden. Andere Körper lassen sich durch Verringerung des Drucks in Gasform überführen, ohne vorher zu schmelzen. Diese Erscheinung [1]) wurde am Jod beobachtet und lässt sich mit gewöhnlichem Japancamphor sehr schön hervorrufen und ebenso mit Naphtalin. Auch mit Eis ist der entsprechende Versuch gelungen [2]). Doch lässt sich bei dieser Verdampfung des Eises ohne Schmelzung das Eis ebenfalls nicht [3]) über seinen Schmelzpunkt erwärmen, wie man gemeint hatte [4]). Man hat vorgeschlagen [5]), den Druck, unter welchem die Schmelzbarkeit aufhört, als kritischen Druck zu bezeichnen. Es wäre sonach [6]) die kritische Temperatur eines Stoffes derjenige Wärmegrad, oberhalb dessen kein Druck im

[1]) Lothar Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1875, 1627; 1880, 1831; Jahresber. für Chemie f. 1880, 39.

[2]) Th. Carnelley, Nature, 9. Septbr. 1880; Chem. News **42**, 130; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881, 354; Jahresber. für Chemie f. 1880, 40.

[3]) Lothar Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881, 718.

[4]) Carnelley, a. a. O. und auch O. Pettersson, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, 2141. [5]) Carnelley, a. a. O.

[6]) Lothar Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, 1833.

Stande ist, den gasförmigen Stoff tropfbar flüssig zu machen, und der kritische Druck eines Stoffes wäre diejenige Spannung seines Dampfes, unterhalb welcher keine Wärmezufuhr im Stande ist, den starren Stoff zu schmelzen. Auch hat man [1]) den kritischen Druck einer Substanz als denjenigen äusseren Druck bezeichnet, bei dem der Kochpunkt der flüssigen Substanz mit dem Schmelzpunkt des festen Stoffes zusammenfällt.

XIX. Bedeutung der Wärmeentwickelungen bei chemischen Vorgängen.

1. Aequivalenz zwischen Wärme und chemischer Arbeit.

Nach den Anschauungen der mechanischen Wärmetheorie haben die bei chemischen Vorgängen stattfindenden Wärmeerscheinungen ihren Grund in der lebendigen Kraft, welche die Moleküle und Atome gewinnen, indem sie unter gewissen Umständen vermöge der zwischen ihnen stattfindenden Anziehung auf einander losstürzen [2]). Für die Trennung von Atomen oder Molekülen ist dann ein gewisser Aufwand von Arbeit beziehungsweise Wärme nöthig, welcher durch die bei ihrer Vereinigung gewonnene lebendige Kraft bedingt wird. Indem man so den Satz von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit und der Erhaltung der Energie auch auf chemische Erscheinungen ausdehnt, findet man die Folgerungen aus diesem Grundsatze durch alle die zahlreichen und mannigfaltigen Erfahrungen im Gebiete der Thermochemie bewahrheitet. Man betrachtet deshalb die Annahme, dass zwischen den bei einer chemischen Umwandlung unter bestimmten Umständen entwickelten oder absorbirten Wärmemengen und der Summe der zur Hervorbringung der umgekehrten Umwandlung unter den nämlichen Umständen erforderlichen chemischen Arbeit Aequivalenz bestehe, als durch die Erfahrung erwiesen. Es ergiebt sich aus diesem Satz die weitere Folgerung [3]):

Wenn ein System einfacher oder zusammengesetzter Körper unter bestimmten Verhältnissen gegeben ist und dasselbe physikalische oder chemische Aenderungen erfährt, welche das System in einen neuen Zustand über-

[1]) O. Pettersson, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, 2143.

[2]) Vgl. Berthelot, Ann. chim. phys. 1865, (4), 6, 292; im Ausz. Jahresber. für Chemie f. 1865, 47.

[3]) Berthelot, Ann. chim. phys. 1865, (4), 6, 294; Jahresber. für Chemie f. 1865, 47.

führen, ohne dass deshalb äussere mechanische Wirkungen hervorgebracht werden, so hängt die bei diesen Aenderungen erzeugte oder absorbirte Wärmemenge einzig und allein von dem Anfangszustande und dem Endzustande des Systems ab, ist aber dieselbe, welches auch die Art und die Folge der Zwischenzustände sein mag.

Hieraus leiten sich noch einige besondere bei thermochemischen Untersuchungen angewandte Schlussfolgerungen ab:

Die bei der Zersetzung eines Körpers absorbirte Wärmemenge ist genau gleich der bei der Bildung desselben Körpers entbundenen Wärmemenge unter der Voraussetzung, dass der Anfangs- und Endzustand dieselben sind.

Die bei einer Reihenfolge zugleich sich vollendender physikalischer und chemischer Umwandlungen statthabende Gesammtwärmeentwickelung ist die Summe der einzelnen bei jeder einzelnen Umwandlung für sich stattfindenden Wärmeentwickelungen. Hierbei müssen für die verglichenen Umwandlungen alle Körper genau auf dieselben physikalischen Zustände zurückgeführt werden.

Wenn man zwei Reihen von Umwandlungen so ausführt, dass man von zwei verschiedenen Anfangszuständen ausgehend zu demselben Endzustande gelangt, so ist der Unterschied zwischen den in beiden Fällen stattfindenden Wärmeentwickelungen gleich dem Betrag der bei der Ueberführung des einen Anfangszustandes in den anderen stattfindenden Wärmeentwickelung. Dem entsprechend ist bei gleichen Anfangs-, aber verschiedenen Endzuständen der Unterschied der Wärmeentwickelungen gleich dem Betrag der bei der Ueberführung des einen Endzustandes in den anderen stattfindenden Wärmeentwickelung.

Wenn ein Körper A (z. B. Sauerstoff) bei der Vereinigung mit einem anderen Körper B (z. B. einem Metall) Wärme entwickelt, und wenn hierauf der Körper AB (das Metalloxyd) den Körper A (den Sauerstoff) an einen dritten Körper C (ein anderes Metall) abgiebt unter Bildung einer neuen Verbindung AC (des Oxyds des anderen Metalls), so ist die Wärmeentwickelung bei dem letzteren Vorgang geringer als die Wärmeentwickelung bei der directen Vereinigung von A mit C und zwar um den Betrag der Wärmeentwickelung bei der directen Vereinigung von A mit B.

2. Energieinhalt der Körper.

Bei Wärmezufuhr wird im Allgemeinen ein Theil der Wärme zu Temperaturerhöhung, d. h. zur Vermehrung der kinetischen Energie, der lebendigen Kraft der Bewegungen der Bestandtheile, der Moleküle und der Atome, des betreffenden Körpers verwandt; ein zweiter Theil dient zu innerer Arbeit, d. h. zur theilweisen oder völligen

Ueberwindung der gegenseitigen Anziehung der Bestandtheile, zur Vergrösserung der Entfernung der Molekülschwerpunkte und wohl auch zur Vergrösserung der Entfernung der Atome innerhalb der Moleküle; ein dritter Theil wird in äussere Arbeit umgesetzt, d. h. er überwindet die der Volumvergrösserung von aussen her entgegenwirkenden Druckkräfte.

Diese drei verschiedenen Verrichtungen der einem Körper zugeführten Wärme, Temperaturerhöhung, innere Arbeit und äussere Arbeit, sind nicht nothwendig immer mit einander verbunden. Steht der Volumvergrösserung kein Druck von Aussen her entgegen, oder wird derselbe nicht überwunden wie bei einem von unbeweglichen Wänden eingeschlossenen Gase, so wird für äussere Arbeit keine Wärme verbraucht.

Von den zu Temperaturerhöhung, zu innerer Arbeit und zu äusserer Arbeit aufgewandten Wärmeantheilen sind die beiden ersteren in dem erwärmten Körper wirklich noch enthalten. Dieselben können, indem die lebendige Kraft der Bewegungen der Bestandtheile wieder auf ihr ursprüngliches Maass verringert wird und die Moleküle wieder in ihre ursprünglichen mittleren Entfernungen zurückkehren, aus dem betreffenden Körper wieder gewonnen werden. Geht man nun bei der Betrachtung der Erwärmung vom absoluten Nullpunkt aus — d. h. von der Temperatur, bei welcher die Körperbestandtheile sich in Ruhe und zugleich in derjenigen Entfernung befinden, für welche Anziehung und Abstossung sich im Gleichgewicht halten — für welchen der Wärmeinhalt gleich Null ist, und denkt man sich den betreffenden Körper bis zu einer bestimmten Temperatur erwärmt, so stellt die hierbei für die Erzeugung der lebendigen Kraft der Bewegung und für die Entfernung der Körperbestandtheile, d. h. für Temperaturerhöhung und innere Arbeit aufgewandte Wärme den Gesammtwärmeinhalt des Körpers bei der betreffenden Temperatur dar. Der Gesammtwärmeinhalt eines Körpers ist also die vom absoluten Nullpunkt an zugeführte Wärme, soweit dieselbe nicht zur Vollbringung äusserer Arbeit gedient hat. Man bezeichnet diese in einem Körper enthaltene Gesammtwärmemenge als den in Wärmeeinheiten ausgedrückten Energieinhalt des Körpers bei der ihm zukommenden Temperatur unter gegebenem Volum.

Der Gesammtenergieinhalt der verschiedenen Körper ist aber unerforscht, da man den absoluten Nullpunkt nicht herstellen und die bei der Erwärmung von ihm aus aufgenommene Wärmemenge also nicht messen kann.

Unter der Voraussetzung, dass sich auch jenseits der Beobachtungstemperaturen die gleiche Wärmecapacität ergeben würde, wie innerhalb der Beobachtungsgrenzen, lässt sich z. B. der Energieinhalt des Wasserdampfes von 225° folgenderweise ableiten: aus der specifischen Wärme des Eises 0,474, der Schmelzwärme 79, der specifischen Wärme des Wassers 1,0, der Verdampfungswärme 537 und der specifischen Wärme des Wasserdampfes 0,48.

Ein Gewichtstheil Wasser würde aufnehmen:

beim Erwärmen des Eises von — 275^0 bis $0^0 = 275 . 0{,}5$	= 137
beim Schmelzen bei 0^0.	= 79
beim Erwärmen von 0^0 auf $100^0 = 100 . 1$	= 100
beim Verdampfen bei 100^0	= 537
beim Erwärmen von 100^0 auf $225^0 = 125 . 0{,}48$	= 60
	insgesammt 913 cal.

Der Energieinhalt eines Moleküls H_2O als Dampf von 225^0 würde demnach betragen 18 . 913 16434 cal.

Die Energie der Molekularbewegung eines Moleküls bei $t = 225^0$ oder $T = 275 + 225 = 500^0$ beträgt nach S. 72 500 . 3 = 1500 cal.

Dürfte man das S. 75 abgeleitete Verhältniss der Molekularbewegungswärme zur Atomenbewegungswärme $3 : n$ als hinreichend begründet anwenden, worin n gleich der Anzahl der im Molekül enthaltenen Elementatome also im vorliegenden Falle = 3 ist, so würde die Energie der Atomenbewegung eines Moleküls Wasserdampf von 225^0 ebenfalls 1500 cal ausmachen.

Demnach wäre die gesammte kinetische Energie eines Moleküls Wasserdampf H_2O von 225^0 gleich 3000 cal.

Die Energie der Lage von 18 Gewichtstheilen Wasser als Dampf von 225^0 würde diejenige des Eises von — 275^0 um 16400 — 3000 = 13400 cal übertreffen, von welchem Betrag weitaus der grösste Theil für die Verdampfungsarbeit aufzuwenden ist.

3. Energieunterschiede oder Wärmeentwickelungen durch Umwandlungen.

Derartige Berechnungen des Gesammtenergieinhalts, wie eine solche für den Wasserdampf eben beispielsweise angeführt wurde, sind häufig nicht möglich, weil es an den erforderlichen Beobachtungsdaten fehlt. Zudem leiden dieselben an der Unsicherheit, dass die Giltigkeit der beobachteten specifischen Wärmen insbesondere bei dem starren Zustande weit über die Beobachtungsgrenzen hinaus ausgedehnt werden muss.

Für praktische thermochemische Zwecke muss man daher auf die Zugrundelegung der absoluten Energieinhalte der Körper verzichten und ist angewiesen auf die experimentelle Bestimmung der Energieunterschiede, welche der nämliche Körper oder ein System von Körpern vor und nach gewissen physikalischen und chemischen Umwandlungen zeigt.

Es bezeichne nun E' die Summe der Energieinhalte vor irgend welchen stattfindenden Umwandlungen gegebener Körper, wobei die

Leistung äusserer Arbeit ausgeschlossen sein soll. Ferner bezeichne E'' die Summe der Energie der aus diesen Umwandlungen hervorgegangenen Körper unter den neuen Verhältnissen. Es drückt dann die Differenz $E' - E''$ die durch die betreffenden Umwandlungen erfolgte Gesammtwärmeentwickelung aus. Würde während der Umwandlungen anderen Körpern weder Wärme zugeführt noch entzogen, so wäre $E' - E'' = 0$; würde dabei Wärme nach Aussen hin abgegeben, so wäre $E' - E''$ positiv; würde Wärme von Aussen her aufgenommen, so wäre $E' - E''$ negativ. Da nach Voraussetzung äussere Arbeit weder geleistet noch verbraucht wird, so ist die Grösse dieser Energiedifferenz nach S. 203 nur bedingt durch die Anfangszustände und die Endzustände der vor und nach den Umwandlungen vorhandenen Körper, sie ist unabhängig von der Art des Verlaufs dieser Umwandlungen, also z. B. unabhängig von der Reihenfolge, in welcher, und den Temperaturen, bei welchen dieselben sich vollzogen.

Demgemäss werden die Wärmeentwickelungen bei chemischen Umsetzungen oder überhaupt bei irgend welchen Umwandlungen, seien es chemische oder physikalische oder beiderlei gleichzeitig, im Allgemeinen in der Weise bestimmt, dass man innerhalb eines Calorimeters (s. S. 225) die Umwandlungen der unter bekannten Verhältnissen gegebenen Körper einleitet, die Umwandlungsproducte durch die Abgabe der Wärme an die verhältnissmässig grosse Menge des Calorimeterwassers nahezu auf die Anfangstemperatur bringt, und aus der Temperaturänderung des Calorimeters von bestimmtem Wasserwerth die entwickelte Wärme ableitet.

Die Anfangs- und Endtemperaturen werden in nahe Uebereinstimmung mit der Temperatur der umgebenden Luft gebracht, um den Einfluss der Wärmeleitung und -Strahlung nach Aussen möglichst zu verringern. Die unter diesen Umständen erfolgte Wärmeentwickelung giebt mithin die Energiedifferenz der vor und der nach den Umwandlungen vorhandenen Körper bei gewöhnlicher Temperatur.

4. Verschiedene Ursachen der Wärmeentwickelung bei chemischen Vorgängen.

Die Energiedifferenz der vor und der nach einer chemischen Umsetzung bei derselben Temperatur gegebenen Körper, der sich umsetzenden Körper und der Umsetzungsproducte von gleicher Temperatur, stellt nun im Allgemeinen die Summe der Wirkungen verschiedener und verschiedenartiger Ursachen dar. Es können nämlich auf die Wärmeentwickelungen bei chemischen Vorgängen, insbesondere auch unter den Umständen, unter welchen dieselben beobachtet und gemessen zu werden

pflegen, Einfluss üben, a) äussere Arbeit; b) die molekularen Zustände der vor und nach der Umsetzung vorhandenen Körper; c) die gegenseitige Anziehung von Atomen; d) die Aenderung der Molekülzahl; e) die gegenseitige Anziehung von Molekülen.

Streng genommen sollten nach dem aus S. 88 u. 99 ff. sich ergebenden Begriff der Molekülverbindungen b) und e) zusammenfallen. Aus Zweckmässigkeitsgründen soll jedoch der Einfluss der nach seitherigem Gebrauche als verschiedene physikalische oder molekulare Zustände desselben Körpers bezeichneten verschiedenen Verbindungsweisen oder Anordnungsverhältnisse desselben chemischen Grundmoleküls unter b) gesondert betrachtet werden von dem unter e) zu erörternden Einfluss der Molekularanziehung, insofern der letztere zur Bildung von seither im Besonderen als chemische Verbindungen bezeichneten Molekülgruppirungen wie der Lösungen oder der Hydrate Veranlassung giebt.

Im Folgenden werden die vorstehend aufgeführten bedingenden Umstände der Wärmeentwickelung bei chemischen Vorgängen einzeln erörtert. Dabei soll der Wärmeentwickelung sowohl positive als negative Bedeutung zukommen können, je nachdem eine Wärmeentbindung oder eine Wärmebindung den zu betrachtenden Einflüssen entstammt.

a. Einfluss äusserer Arbeit auf die Wärmeentwickelung bei chemischen Vorgängen.

Wird während eines chemischen Vorganges zugleich äussere Arbeit geleistet oder verbraucht, so wird die ohnehin stattfindende Wärmeentwickelung um den gemäss S. 26 in Wärmeeinheiten auszudrückenden Betrag dieser Arbeit verringert oder vermehrt. Wenn in der einen Hinsicht z. B. bei einer unter Explosion stattfindenden Umsetzung äussere mechanische Wirkungen hervorgebracht werden, so wird hierdurch die sonst stattfindende Wärmeentwickelung um den dieser geleisteten Arbeit entsprechenden Wärmebetrag vermindert. Wenn in der anderen Hinsicht, z. B. in einem Gefäss mit beweglichen Wänden sich zwei Gase unter Volumverminderung umsetzen und durch den jetzt überwiegenden äusseren Luftdruck die Gefässwände einander genähert werden, so wird hierdurch die sonst stattfindende Wärmeentwickelung um den dieser verbrauchten äusseren Arbeit entsprechenden Wärmebetrag vermehrt.

Sind vor oder nach, oder sowohl vor als auch nach der chemischen Umsetzung gasförmige Körper vorhanden, so kann, wie obige zwei Beispiele andeuten, je nach den Bedingungen, unter welchen die Umsetzung stattfindet, der Einfluss der äusseren Arbeit sehr bedeutend sein. Für

derartige chemische Vorgänge nun wurde[1]) ein in ein Wassercalorimeter tauchendes Gefäss von vergoldetem Messingblech benutzt, welches die Zuleitung der bei der Umsetzung betheiligten Gase und die Ableitung gasförmiger Umsetzungsproducte gestattete. Die letzteren mussten innerhalb des Calorimeters ein schraubenförmig gewundenes Rohr von dünnem Kupferblech durchströmen, um vollständig die Temperatur des Calorimeterwassers anzunehmen. Bei dieser Vorrichtung wird dadurch, dass zugeleitete Gase mit einer gewissen, wenn auch geringen Geschwindigkeit einströmen, eine der lebendigen Kraft der einströmenden Gasmassen entsprechende Wärmemenge erzeugt, um welche die durch chemische Umsetzung bedingte Wärmeentwickelung vermehrt wird. Dadurch, dass gebildete Gase mit einer gewissen Geschwindigkeit das Umsetzungsgefäss verlassen, wird eine der lebendigen Kraft der wegströmenden Gasmassen entsprechende Wärmemenge verbraucht, um welche die ohnedies stattfindende Wärmeentwickelung verringert wird. Bei den angestellten Versuchen sind diese beiden auf Rechnung äusserer Arbeit kommenden Wärmewirkungen, welche zudem einander entgegengesetzt sind, wegen ihrer Geringfügigkeit im Vergleich zu den unvermeidlichen Versuchsfehlern vernachlässigt worden. Gleichfalls ist der geringe Einfluss der äusseren Arbeit vernachlässigt worden für die Wärmewirkungen bei der Auflösung gasförmiger Säuren und Basen in Wasser. Es vollzog sich diese Auflösung in einer Glasröhre, welche in ein einfacheres, ein grosses Thermometer darstellendes Calorimeter[2]) eintauchte. Hierdurch schliesst also die beobachtete Wärmeentwickelung noch eine Wärmemenge in sich, welche der lebendigen Kraft der einströmenden Bewegung der absorbirten Gasmengen entspricht.

Für die Ermittelung der Wärmewirkungen bei chemischen Vorgängen, welche ohne Gaszufuhr und Gasentwickelung statthaben, ist dasselbe letzterwähnte thermometerartige Calorimeter benutzt worden, indem die chemischen Vorgänge zwischen bekannten Mengen verschiedener Körper sich in einem in dasselbe eintauchenden Rohre vollzogen. Die äussere Arbeit ist hierbei unerheblich wie überhaupt bei Volumänderungen fester und flüssiger Körper unter gewöhnlichen Verhältnissen.

[1]) Favre und Silbermann, Ann. chim. phys. 1852 (3), **34**, 359, wo dieselben ihr Verfahren und den durch Abbildungen erläuterten Apparat ausführlich beschrieben haben. Kurze Beschreibungen geben: Jahresber. für Chemie f. 1852, 17; Ann. d. Chem. u. Pharm. **88**, 150. — Siehe auch S. 225.

[2]) Welches von Favre und Silbermann in seiner Einrichtung, Ann. chim. phys. (3) **36**, 33, ausführlich beschrieben und abgebildet, und dessen Gebrauch für den erwähnten besonderen Zweck noch Ann. chim. phys. (3) **37**, 410 näher erläutert ist. Kurze Beschreibungen desselben geben: Jahresber. für Chemie f. 1853, 11; Ann. d. Chem. u. Pharm. **88**, 155. — Siehe auch S. 226.

b. Einfluss des molekularen Zustandes und der Temperatur der betheiligten Körper auf die Wärmeentwickelung bei chemischen Vorgängen.

Der molekulare Zustand eines Körpers ist bedingt: einmal durch den Bewegungszustand seiner Bestandtheile, also durch seine Temperatur, und zum Anderen durch die relative Mittellage, die räumliche Anordnung derselben, wofür man auch seine Disgregation setzen kann. Als Disgregation bezeichnet man nämlich [1]) die Grösse, welche angiebt, wie weit bei einem Körper die von der Wärme angestrebte Trennung und Entfernung seiner kleinsten Bestandtheile, die Lockerung des Zusammenhanges derselben schon vollzogen ist. Die Disgregation eines Körpers ist mithin unter den drei Aggregatzuständen im festen Zustande am kleinsten, im flüssigen grösser und im gasförmigen am grössten. Im letzteren Zustande kann sie noch dadurch zunehmen, dass die Moleküle sich weiter von einander entfernen, also das Gas sich weiter ausdehnt. Indem die Wärme die Disgregation eines Körpers zu vermehren sucht, findet, wie auch schon aus früheren Erörterungen über specifische Wärme hervorgeht, bei der Disgregationsvermehrung eine Verwandlung von Wärme in Arbeit, bei der Disgregationsverminderung eine Verwandlung von Arbeit in Wärme statt. Die Disgregationsänderung eines Körpers ist mit einer Aenderung seines als Energie bezeichneten Wärmeinhalts verknüpft, veranlasst also, dass derselbe Körper unter sonst gleichen Verhältnissen eine grössere oder geringere Wärmewirkung hervorbringen kann. Insoweit bei der Disgregationsänderung eine intramolekulare Arbeit nicht in Betracht kommt oder vernachlässigt werden darf, wie früher S. 74 erörtert wurde, hängt die von ihr bedingte Aenderung der Energie eines Körpers allein von der Anordnungsänderung seiner Moleküle ab. In diesem Sinne darf und soll hier Disgregation für Anordnung der Moleküle gebraucht werden.

In den beobachteten Wärmewirkungen bei chemischen Vorgängen, welche die Energiedifferenz $E' - E''$ der vor und der nach der Umsetzung vorhandenen Körper bei gewöhnlicher Temperatur geben, findet sich auch eingeschlossen der Einfluss des molekularen Zustandes, d. h. des Disgregationsgrades und der Temperatur der vor und nach der Umsetzung vorhandenen Körper, weil sowohl der Energieinhalt E' der sich umsetzenden Körper als auch der Energieinhalt E'' der Umsetzungsproducte von dem jeweiligen Molekularzustande der betreffenden Körper abhängig ist. Jedesmal wenn Temperatur- und Disgrega-

[1]) R. Clausius, Ueber den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, ein Vortrag, Braunschweig 1867, 4; auch Pogg. Ann. 1862, **116**, 79 und Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie **1**, 246.

tionsänderungen den Energieinhalt der vor oder der nach der Umsetzung vorhandenen Körper um einen gewissen Betrag ändern, muss sich um den gleichen Werth auch die Energiedifferenz ändern.

Bedeutenden Einfluss hat in dieser Hinsicht der Aggregatzustand. So ist z. B. die Energiedifferenz bei 100° zwischen Knallgas und dem aus demselben hervorgehenden Wasser verschieden, je nachdem letzteres im flüssigen oder im dampfförmigen Zustande vorhanden ist, und zwar in letzterem Falle um den Betrag derjenigen Wärmemenge kleiner als im ersteren, welche vom Wasserdampf von 100° bei seinem Uebergange in flüssiges Wasser von 100° abgegeben wird.

Aber nicht allein der jeweilige Aggregatzustand, sondern überhaupt verschiedene Anordnung der Moleküle eines oder mehrerer der vor oder nach der Umsetzung vorhandenen Körper beeinflussen die Grösse der Energiedifferenz derselben Körper bei derselben Temperatur unter sonst gleichen Verhältnissen. So fällt die Energiedifferenz verschieden aus bei Anwendung verschiedener unter Wärmewirkungen in einander übergehender, d. h. verschiedenen Energieinhalt besitzender Modificationen desselben Körpers. Bei dem Uebergange des Schwefels aus der monoklinischen in die rhombische Krystallform wird Wärme frei[1]). Es besitzt also der monoklinische Schwefel einen grösseren Energieinhalt als der rhombische. Dem entsprechend hat die beobachtete[2]) Energiedifferenz bei gewöhnlicher Temperatur zwischen einem Gewichtstheil Schwefel und den daraus hervorgehenden Verbrennungsproducten für monoklinischen Schwefel einen höheren Betrag als für rhombischen Schwefel.

In gleicher Weise muss sich ferner bei derselben chemischen Umsetzung eine verschiedene Energiedifferenz ergeben bei Anwendung eines unvollkommenen Gases in verschiedenen Graden der Verdünnung, weil zur Vergrösserung der mittleren Entfernung der sich anziehenden Moleküle Arbeit aufzuwenden, beziehungsweise Wärme zuzuführen ist, mithin der Energieinhalt des verdünnten Gases denjenigen des dichteren übertrifft.

In den erwähnten und ähnlichen Fällen leitet sich für bestimmte Molekularzustände der vor und nach einer chemischen Umsetzung vorhandenen Körper aus der beobachteten Energiedifferenz diejenige leicht ab, welche anderen Molekularanordnungen unter sonst gleichen Verhältnissen entspricht, wenn der Unterschied der Energieinhalte der Körper für die verschiedenen Molekularzustände bekannt ist. Eine solche Berechnung ist auf S. 213 ausgeführt bezüglich der Umwandlung von Knallgas in Wasser bei verschiedenen Temperaturen.

1) Vgl. E. Mitscherlich, Pogg. Ann. **88**, 328; Jahresber. für Chemie f. 1852, 337.

2) Favre und Silbermann, Ann. chim. phys. (3) **34**, 447; Jahresber. für Chemie f. 1852, 22.

Bei dieser Gelegenheit sei aber noch bemerkt, dass häufig gerade der Unterschied der Energie desselben Körpers für verschiedene molekulare Zustände unbekannt und durch directe Methoden schwer zu ermitteln ist. Man kann ihn dann bestimmen, indem man die beobachteten den verschiedenen molekularen Zuständen bei derselben chemischen Umsetzung zugehörigen Wärmewirkungen von einander abzählt. So wurden die Wärmewirkungen bei der Oxydation des Phosphors [1]) verschieden gefunden, je nachdem Phosphor in gewöhnlichem Zustande oder in amorpher Form als rother Phosphor angewandt wurde. Für die Bildung von einem Aequivalent in Wasser gelöster Phosphorsäure wurden bei der durch unterchlorige Säure bewirkten Verbrennung beobachtet: für gewöhnlichen Phosphor 209 476, für rothen Phosphor 181 230 Wärmeeinheiten. Der Unterschied von 28 246 Wärmeeinheiten kommt auf Rechnung der Wärme, welche 31 Gewichtstheile rothen Phosphors bei dem Uebergange in die gewöhnliche Modification binden, er bezeichnet den Unterschied der Energieinhalte zwischen 31 Gewichtstheilen gewöhnlichem und 31 Gewichtstheilen rothem Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur. Ebenso entwickeln 100 Gewichtstheile kohlensaurer Kalk [2]) mittelst verdünnter Salzsäure zersetzt als Kalkspath 4632 Wärmeeinheiten, als Arragonit 5952 Wärmeeinheiten. Die Energiedifferenz zwischen 100 Gewichtstheilen Arragonit und 100 Gewichtstheilen Kalkspath beträgt also 1320 Wärmeeinheiten, welche beim Uebergange von 100 Gewichtstheilen Arragonit in Kalkspath frei werden.

In entsprechender Weise bestimmt man auch Schmelzwärmen, den Unterschied der Energieinhalte im festen und im flüssigen Zustande. Der betreffende Körper wird das eine Mal im festen, das andere Mal im geschmolzenen Zustande gleichen und zu gleichen Endzuständen führenden Umwandlungen unterworfen. Der Unterschied der Wärmeentwickelungen in beiden Fällen stellt dann die Schmelzwärme dar. So ergaben [3]) sich beim Lösen von 1 Molekül Schwefelsäuredihydrat H_2SO_4, H_2O in 400 Molekülen Wasser folgende Wärmeentwickelungen

$$H_2SO_4, H_2O \text{ (fest) } + 400\,H_2O \;\ldots\; + 7120$$
$$H_2SO_4, H_2O \text{ (geschmolzen) } + 400\,H_2O \;\ldots\; + 10800,$$

woraus die Schmelzwärme von $H_2SO_4, H_2O = 7120 - 10800 = -3680$ cal; d. h. ein Molekül festes Schwefelsäuredihydrat nimmt beim Schmelzen 3680 cal auf, welche dann das geschmolzene mehr enthält als das feste.

Da der Grad der Disgregation und die Bewegungszustände der Bestandtheile, somit die Energie desselben Körpers bei verschiedenen Tem-

[1]) Favre, Jahresber. für Chemie f. 1853, 54; Ann. d. Chem. u. Pharm. 88, 173.

[2]) Kopp's Theoret. Chemie 1863, S. 249.

[3]) Berthelot, Compt. rend. 78, 716; im Ausz. Jahresber. für Chemie f. 1874, 82.

peraturen verschieden ist, so erhält man im Allgemeinen für dieselben Körper auch eine verschiedene Energiedifferenz, je nachdem man sie bei der einen oder bei der anderen Temperatur mit einander vergleicht. Es lässt sich der Molekularzustand eines Körpers als bedingt auffassen durch den Bewegungszustand seiner Bestandtheile, der Atome und Moleküle, und durch die mittlere Entfernung derselben; für nicht gasförmige Körper muss ausserdem auch die relative Lage der Moleküle in Betracht kommen. Die Folgen der in dieser Hinsicht möglichen Molekularverhältnisse, soweit sie Wärmeerscheinungen betreffen, geben sich aber kund in den specifischen Wärmen desselben Körpers in verschiedenen Aggregatzuständen und in demselben Aggregatzustand unter verschiedenen (Temperatur- und Druck-) Verhältnissen, ferner in der zur Ueberführung des einen Aggregatzustandes in den anderen erforderlichen Wärme, der sogenannten latenten Schmelz- und Verdampfungswärme.

Die Energiedifferenz [1]) gewisser durch chemische Umsetzung in einander übergehender Körper bei der Temperatur t^0 sei $Q_t = E'_t - E''_t$, wo für die Temperatur t^0 E'_t die Summe der Energie der vor, E''_t die Summe der Energie der nach der chemischen Umsetzung vorhandenen Körper vorstelle. Es ist der Zusammenhang der Energiedifferenz Q_τ derselben Körper bei einer anderen Temperatur τ^0 mit derjenigen bei der Temperatur t^0 zu ermitteln. Bezeichnet für die Temperatur τ^0 E'_τ die Summe der Energieinhalte der vor, E''_τ diejenige der nach der Umsetzung vorhandenen Körper, so ist $Q_\tau = E'_\tau - E''_\tau$. Um unter bestimmten Verhältnissen die vor der Umsetzung vorhandenen Körper von der Temperatur t^0 auf die Temperatur τ^0 zu bringen, seien U Wärmeeinheiten erforderlich. Es ist dann $E'_\tau = E'_t + U$. Um die nach der Umsetzung vorhandenen Körper gleichfalls von der Temperatur t^0 auf die Temperatur τ^0 zu bringen, seien V Wärmeeinheiten erforderlich. Es ist dann $E''_\tau = E''_t + V$.

Folglich ist

$$Q_\tau = E'_\tau - E''_\tau = E'_t + U - (E''_t + V) = E'_t - E''_t + U - V.$$

Da aber $E'_t - E''_t = Q_t$, so ist auch

$$Q_\tau = Q_t + U - V \text{ oder } Q_t = Q_\tau - U + V \quad . \quad . \quad . \quad (38)$$

U und V enthalten beziehungsweise für die vor und die nach der Umsetzung vorhandenen Körper die Wärmemengen, welche für eine Temperaturänderung von t^0 auf τ^0 unter den gegebenen Verhältnissen erfordert werden, sowohl in Folge der Wärmecapacitäten der betreffenden Körper, als auch in Folge etwaiger Aenderungen des Aggregatzustandes derselben.

[1]) Diese Entwickelung folgt Berthelot, Ann. chim. phys. 1865, (4), 6, 296 bis 328; Jahresber. für Chemie f. 1865, 49.

Bedeuten t und τ verschiedene Temperaturen, bei welchen dieselbe chemische Umsetzung vor sich gehen kann, so stellt Gleichung (38) die Beziehung der bei diesen verschiedenen Umsetzungstemperaturen stattfindenden Wärmeentwickelungen dar.

Ein Beispiel mag die Anwendung der Gleichung (38) für Berechnung der Energiedifferenz chemisch identischer Körper bei verschiedenen Temperaturen näher erläutern.

Bei gewöhnlicher Temperatur (etwa 15° bis 18°) und gewöhnlichem Druck wurde die Energiedifferenz Q_{15} zwischen 2 Gewichtstheilen Wasserstoff und 16 Gewichtstheilen Sauerstoff einerseits und den hieraus durch chemische Umsetzung sich bildenden 18 Gewichtstheilen Wasser andererseits gefunden zu 68 360 Wärmeeinheiten [1]). Wie gross ist die Energiedifferenz Q_{200} zwischen denselben Körpern unter gewöhnlichem Druck bei 200°?

Da die specifische Wärme des Wasserstoffs = 3,409, diejenige des Sauerstoffs = 0,2175 ist, so bedürfen für eine Temperaturerhöhung von 15° auf 200°, also um 185°:

2 Gewichtsth. Wasserstoff	= 2 . 185 . 3,409	= 1261	Wärmeeinheiten.
16 „ Sauerstoff	= 16 . 185 . 0,2175	= 650	„
	Folglich ist U	= 1911	Wärmeeinheiten.

Da ferner die specifische Wärme des Wassers = 1, dessen Verdampfungswärme bei 100° = 536,5, die specifische Wärme des Wasserdampfes = 0,4805 [2]) ist, so bedürfen 18 Gewichtstheile Wasser von 15° bei dem Uebergange in Wasserdampf von 200°:

		Wärmeeinheiten
Für die Erwärmung von 15° auf 100°	= 18 . 85 . 1	= 1530
Für den Uebergang aus Wasser von 100° in Dampf von 100°	= 18 . 536,5	= 9657
Für die Erwärmung des Dampfes von 100° auf 200°	= 18 . 100 . 0,4805	= 865
	Folglich ist V	= 12 052

Es ist aber nach Gleichung (38)

$$Q_{200} = Q_{15} + U - V = 68\,360 + 1911 - 12\,052$$
$$= 58\,219 \text{ Wärmeeinheiten.}$$

Würde die Umsetzung zwischen 2 Gewichtstheilen Wasserstoff und 16 Gewichtstheilen Sauerstoff zu Wasser das eine Mal bei 15°, das andere Mal bei 200° bewerkstelligt werden, so würde die Wärmeentwicke-

[1]) J. Thomsen, Pogg. Ann. 1873, **148**, 375; Jahresber. für Chemie f. 1872, 65. Früher hatten Favre und Silbermann, Ann. chim. phys. (3) **34**, 399; Jahresber. für Chemie f. 1852, 18, gefunden 68 924 cal.

[2]) Nach zum Theil über 200° sich erstreckenden Beobachtungen von Regnault, Mémoires de l'académie des sciences de l'instit. de France 1862, **26**, 178.

lung ebenfalls im ersteren Falle 68 360, im letzteren 58 219 Wärmeeinheiten betragen.

Es ergiebt sich also für das angeführte Beispiel ein Unterschied der den verschiedenen Temperaturen zugehörigen Energiedifferenzen von 10 141 Wärmeeinheiten in Folge der bei diesen verschiedenen Temperaturen gleichfalls verschiedenen Molekularverhältnisse oder physikalischen Zustände der sich umsetzenden Körper und der Umsetzungsproducte.

c. Einfluss der gegenseitigen Anziehung der Atome auf die Wärmeentwickelung bei chemischen Vorgängen.

Wenn die Atomverbindungen (siehe S. 100) als die eigentlichen chemischen Verbindungen betrachtet werden dürfen, so sind hinsichtlich der bei chemischen Umsetzungen stattfindenden Wärmeentwickelung solche Zahlenwerthe von der grössten Bedeutung, welche sich nur auf die durch Trennung und Vereinigung von Molekülbestandtheilen gebundene und entbundene Wärme beziehen. Hierbei sind unter Molekülbestandtheilen elementare Atome oder Verwandtschaftseinheiten bietende Gruppen solcher Atome zu verstehen. Die Erlangung solcher Werthe ist als ein Hauptziel der Thermochemie anzusehen, weil dieselben einen Anhalt zur Beurtheilung der zwischen den einfachen und zusammengesetzten Atomen wirksamen Anziehung bieten.

Ueber die Wärmeentwickelung durch Anziehung der Atome kann man sich nun nach den Anschauungen der mechanischen Wärmetheorie folgende Vorstellungen machen. Man denke sich zwei Atome in diejenige Entfernung von einander gebracht, in welcher die gegenseitige Anziehung zu wirken beginnt. Es werden dann die beiden Atome in Folge dieser wechselseitigen Anziehung auf einander losstürzen. Die Summe der hierdurch von den beiden Atomen gewonnenen lebendigen Kräfte giebt uns in ihrem Wärmewerth die durch die Anziehung der Atome bewirkte Wärmeentwickelung. Die einander genäherten Atome bleiben aber nicht an einander haften, sondern bewegen sich wieder rückwärts aus einander in der Weise, dass dieselben bei der Rückkunft auf der Grenze der Anziehung die durch das Aufeinanderlosstürzen gewonnene lebendige Kraft wieder eingebüsst haben und nun ihre Annäherung von Neuem beginnt.

Ueber die Ursache der rückkehrenden Bewegung der Atome sind verschiedene Anschauungen möglich. Man könnte die Atome als vollkommen elastisch voraussetzen, so dass dieselben mit der ihnen beim Zusammenstosse zukommenden lebendigen Kraft wieder den Rückweg beginnen. Es wird dann vermöge der Anziehung, welche jetzt in gleicher Weise die lebendige Kraft der auseinandergehenden Bewegung fortwährend verringert, wie sie vorher die lebendige Kraft der annähernden Bewegung stetig vermehrte, mit der Rückkehr zur Grenze der Anziehung

die lebendige Kraft gleich Null geworden sein. Hierauf beginnt die Annäherung von Neuem u. s. w. — Man[1]) kann auch ausser der Anziehung noch eine Abstossung annehmen, und zwar in der Weise, dass in einer gewissen Entfernung Anziehung und Abstossung im Gleichgewicht stehen, dass von dieser Gleichgewichtslage aus einerseits mit wachsender Entfernung die Abstossung stärker abnimmt als die Anziehung, und andererseits bei fernerer Annäherung die Abstossung stärker zunimmt als die Anziehung. Nach dieser zweiten Vorstellung bewegen sich mithin die beiden Atome von der äussersten Grenze der Anziehung bis zur Gleichgewichtslage mit beschleunigter Geschwindigkeit gegen einander. Die in der Gleichgewichtslage den Atomen zukommende Summe an lebendiger Kraft giebt in ihrem Wärmewerth die durch die Anziehung hervorgebrachte Wärmewirkung. Die lebendige Kraft der beiden Atome nimmt von der Gleichgewichtslage aus bei gegenseitiger Annäherung wegen des fortwährend wachsenden Uebergewichts der Abstossung rasch aber stetig bis zu Null ab. Dann kehren die Atome um und haben durch die bis zur Gleichgewichtslage beschleunigend wirkende Abstossung in dieser wieder ihre frühere lebendige Kraft, aber in entgegengesetzter Richtung erlangt. Diese nimmt nun bei weiterem Auseinandergehen bis zur Grenze der gegenseitigen Anziehung wegen des fortwährenden Uebergewichts der Anziehung bis zu Null ab. Hierauf beginnt die Annäherung von Neuem u. s. w.

Welcher der beiden vorerwähnten Anschauungen man sich auch zuwenden mag, so sieht man, dass dieselbe lebendige Kraft, welche in Folge der Anziehung der Atome bei deren Annäherung gewonnen wird, bei der Trennung der Atome zur Ueberwindung der Anziehung wieder aufgewandt werden muss.

Soll die Trennung der Atome nicht auf Kosten der bei ihrer Annäherung erlangten lebendigen Kraft, sondern durch äussere Einwirkungen bewerkstelligt werden, so ist der Aufwand einer Arbeit nöthig, deren Betrag durch dieselbe Zahl ausgedrückt wird, welche auch die durch die Annäherung erlangte Summe der lebendigen Kräfte der Atome bezeichnet. Setzt man für lebendige Kraft und Arbeit die entsprechenden Wärmewerthe, so besteht demnach der Satz: zur Trennung der Atome ist dieselbe Wärmemenge aufzuwenden, welche in Folge der Anziehung der Atome bei deren Annäherung entbunden wurde.

Dasselbe, was hinsichtlich der Wärmeentwickelung für zwei gleichartige oder ungleichartige Atome gilt, ist auch auf drei und mehrere auszudehnen, wenn auch die Bewegungsverhältnisse hinsichtlich der Bahnen der einzelnen Atome und der wechselnden Vertheilung der gesammten lebendigen Kraft der Bewegungen dadurch verwickelter werden müssen, dass sich eine grössere Zahl mindestens theilweise mehrwerthi-

[1]) Vgl. Alex. Naumann, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1867, **142**, 286.

ger und meist ungleichartiger Atome vereinigt. Allgemein stellt sich die Wärmeentwickelung durch Anziehung von Atomen dar in der bei der Annäherung gewonnenen Summe von lebendigen Kräften.

Leider fehlt es bis jetzt an Angaben über die Wärmeentwickelung bei der Vereinigung vorher isolirter Atome zu Molekülen. Man würde in ihnen ein unmittelbares Maass für die Wirkung der Anziehung verschiedener Atome haben und auch Rückschlüsse auf die betreffenden Anziehungen selbst machen können. Die bis jetzt vorliegenden Versuchswerthe geben im günstigsten Falle nur Summen und Differenzen der durch die Anziehung verschiedener Atome hervorgebrachten Wärmewirkungen. Fast durchweg bedürfen die Beobachtungsergebnisse noch einer Befreiung von dem Einflusse anderer Umstände — wie der schon betrachteten Zustandsänderungen und der nachher zu betrachtenden Aenderung der Molekülzahl —, um Zahlen zu erlangen, welche nur die durch Trennung und Vereinigung von Molekülbestandtheilen entwickelte Wärme betreffen. Unter der Voraussetzung, dass sowohl den sich umsetzenden Körpern, als auch den Umsetzungsproducten der vollkommene Gaszustand zukomme, und dass ferner vor und nach der Umsetzung gleichviel Moleküle vorhanden seien, hängt die bei der Umsetzungstemperatur beobachtete Wärmeentwickelung nur von den Wirkungen der Anziehungen der Atome ab, wie nach vollständiger Erledigung der übrigen die Wärmeentwickelung beeinflussenden Umstände erhellen wird.

Wenn sich unter der Voraussetzung des vollkommenen Gaszustandes z. B. ein Molekül AA mit einem Molekül BB zu zwei Molekülen AB umsetzt, so würde die dadurch entwickelte Wärmemenge gleich sein dem Doppelten der bei der Vereinigung eines Atoms A mit einem Atom B entwickelten Wärmemenge, welche durch ab bezeichnet sei, vermindert um die Summe der bei der Vereinigung eines Atoms A mit einem Atom A, und eines Atoms B mit einem Atom B entwickelten Wärmemengen, welche durch aa und bb bezeichnet seien. Es wäre die ganze entwickelte Wärmemenge

$$W = 2ab - aa - bb.$$

In dem allgemeineren Falle, dass ein vollkommenes Gas AB, wo A und B einfache und zusammengesetzte Atome vorstellen können, sich mit einem anderen vollkommenen Gase CD, wo C und D wiederum einfache und zusammengesetzte Atome vorstellen können, zu den Gasen AC und BD umsetze, deren Mischung ebenfalls vollkommen gasförmig sei, erhält man, wenn ab, cd, ac, bd wie in dem vorhergehenden Beispiel die durch Vereinigung der betreffenden Atome zu Molekülen entbundenen Wärmemengen ausdrücken, bei der Umsetzung $AB + CD = AC + BD$ die Gesammtwärmeentwickelung

$$W = ac + bd - ab - cd.$$

Als Temperatur der vor und nach der Umsetzung vorhandenen Gase ist hierbei die Umsetzungstemperatur verstanden. Diese Wärmeentwickelung hängt gleich der vorigen nur ab von den durch Trennung und Vereinigung von elementaren oder zusammengesetzten Atomen bedingten Wärmeentwickelungen.

d) Einfluss der Aenderung der Molekülzahl auf die Wärmeentwickelung bei chemischen Vorgängen.

Nach Gleichung (30) auf S. 72 ist bei dem durch die absolute Temperatur t^0 bezeichneten Bewegungszustande der Inhalt irgend eines Gasmoleküls an Molekularbewegungswärme

$$I_m = 3\ T \text{ Wärmeeinheiten.}$$

Hat man nun m' gleichartige oder ungleichartige Gasmoleküle von der absoluten Temperatur T', so ist deren Gesammtinhalt an Molekularbewegungswärme $= m' . 3\ T'$. Entstehen aus diesen m' Gasmolekülen von der absoluten Temperatur T' bei chemischer Umsetzung m'' Gasmoleküle von der absoluten Temperatur T'', so ist ferner der jetzige Gesammtinhalt an Molekularbewegungswärme $= m'' . 3\ T''$. Folglich ist die durch Aenderung der Zahl und der Temperatur der Moleküle entwickelte Wärmemenge

$$A_{mt} = m' . 3\ T' - m'' . 3\ T'' = 3\ (m'\ T' - m''\ T'') \text{ Wärmeeinheiten.} \quad (39)$$

Unter der vereinfachenden Voraussetzung, dass die Anfangs- und die Endtemperatur, d. h. die Temperatur der vor und der nach der Umsetzung vorhandenen Körper die Zersetzungstemperatur T_u selbst, also $T'' = T' = T_u$ sei, ist die durch Aenderung der Molekülzahl entwickelte Wärmemenge

$$A_m = m' . 3\ T_u - m'' . 3\ T_u = (m' - m'') . 3\ T_u \text{ Wärmeeinheiten.} \quad (40)$$

Ist $m' = m''$, so ist $A_m = 0$, wie dies auch schon oben S. 216 hervorgehoben wurde. Ist $m' > m''$, so ist A_m positiv; es findet dann durch Verringerung der Molekülzahl eine Wärmeentbindung, also ein Zuwachs zu der durch Trennung und Vereinigung von Molekülbestandtheilen sich ergebenden Wärmeentwickelung statt. Ist $m' < m''$, so ist A_m negativ; es findet dann durch die Vermehrung der Moleküle eine Wärmeabsorption, also eine Verringerung der durch Trennung und Vereinigung von Molekülbestandtheilen ohnehin sich ergebenden Wärmeentwickelung statt.

Vorstehende Ergebnisse für den Einfluss der Aenderung der Molekülzahl auf die Wärmeentwickelung bei chemischen Vorgängen finden gleichfalls auf die Umsetzung unvollkommener Gase Anwendung, da die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Molekularbewegung für alle Gase, seien dieselben vollkommene oder unvollkommene, durch die absolute Temperatur bezeichnet wird.

Wasserstoff und Sauerstoff setzen sich oberhalb der Rothglühe [1]) des Eisens zu Wassergas um. Schätzt man diesen Wärmegrad zu 500° C., d. h. setzt man $T = 775$, so ist bei der Umsetzung $2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$ die allein auf Rechnung der Aenderung der Molekülzahl kommende Wärmeentwickelung nach Gleichung (40) $= 3 \,.\, 775 = 2325$ Wärmeeinheiten.

Für dissociationsfähige Körper leitet sich aus hinreichend vorhandenen Dampfdichtebestimmungen die Zersetzungstemperatur [2]) T_u als die Temperatur der halbvollendeten Zersetzung ab, und ist sonach der Zahlenwerth A_m des Einflusses der Aenderung der Molekülzahl auf die Wärmeentwickelung bei der Umsetzungstemperatur bestimmbar. Derselbe hat wegen der Vermehrung der Moleküle stets einen negativen Werth, d. h. es findet durch die Aenderung der Molekülzahl allein eine Wärmeabsorption statt, wie auch folgende Zusammenstellung zeigt:

Namen der Gase	Zusammensetzung	Umsetzungsproducte	$m' - m''$	T_u	A_m
Bromwasserstoffamylen [3])	C_5H_{10}, HBr	$C_5H_{10} + HBr$	— 1	519°	— 1557
Jodwasserstoffamylen [4]) .	C_5H_{10}, HJ	$C_5H_{10} + HJ$	— 1	500	— 1500
Phosphorchlorid [5]) . . .	PCl_5	$PCl_3 + Cl_2$	— 1	475	— 1425
Schwefelsäurehydrat [6]) . .	SH_2O_4	$SO_3 + H_2O$	— 1	620	— 1860
Untersalpetersäure [7]) . .	N_2O_4	$NO_2 + NO_2$	— 1	335	— 1005

Das Ozonmolekül ist aus drei Sauerstoffatomen zusammengesetzt [8]). Bei der Bildung von gewöhnlichem Sauerstoff aus Ozon entständen demnach gemäss der Umsetzungsgleichung $2\,O_3 = 3\,O_2$ aus zwei Molekülen drei Moleküle und durch diese Aenderung der Molekülzahl würden mithin bei der unbekannten Umsetzungstemperatur T nach Gleichung (40)

$$3\,(2 - 3)\,T = -\,3\,T \text{ Wärmeeinheiten}$$

entwickelt, d. h. $3\,T$ Wärmeeinheiten absorbirt, abgesehen von den aus sonstigen Gründen etwa stattfindenden Wärmevorgängen.

Für die Anwendung der Gleichung (40) ist die Kenntniss der Umsetzungstemperatur erforderlich, die aber meistens mangelt. Es ist aber die Bestimmung des Einflusses der Aenderung der Molekülzahl auf die Wärmeentwickelung unter gegebenen Verhältnissen auch möglich, wenn

1) Frankland, Ann. d. Chem. u. Pharm. **124**, 103.

2) Vgl. S. 109. 3) Vgl. S. 122. 4) Vgl. S. 123. 5) Vgl. S. 125. 6) Vgl. S. 124. 7) Vgl. S. 117.

8) Soret, Ann. d. Chem. u. Pharm. **138**, 45 und Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl. **5**, 148.

die Umsetzungstemperatur nicht bekannt ist. Es werde, wie gewöhnlich bei den thermochemischen Versuchen, als Anfangstemperatur, d. h. als Temperatur der vor der Umsetzung vorhandenen Körper, und zugleich als Endtemperatur, d. h. als Temperatur der nach der Umsetzung vorhandenen Körper, die gleiche unterhalb der Umsetzungstemperatur liegende Temperatur vorausgesetzt. Nach dem die Aequivalenz zwischen Wärme und zwischen chemischer und physikalischer Arbeit ausdrückenden, S. 202, angeführten, Satze ist es alsdann für die gesammte Wärmeentwickelung, für die ganze Energiedifferenz zwischen den vor und den nach der Umsetzung vorhandenen Körpern, vollkommen gleichgiltig, bei welcher Temperatur die Umsetzung stattgefunden hat. Um nun die für die Wärmeentwickelung gefundene Zahl des Einflusses der Aenderung der Molekülzahl bei der gegebenen Anfangs- und Endtemperatur zu entkleiden, hat man in Gleichung (40) für T eben diese Temperatur einzusetzen.

So entspringen bei der durch die Gleichung $2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$ ausgedrückten Umsetzung, wenn man als Anfangs- und als Endtemperatur die gewöhnliche Temperatur von 15^0 annimmt, von der gesammten Wärmeentwickelung der Aenderung der Molekülzahl

$$(3 - 2) \,.\, 3 \,.\, (275 + 15) = 870 \text{ Wärmeeinheiten.}$$

Oder mit anderen Worten: von der gesammten Energiedifferenz zwischen 4 Gewichtseinheiten Wasserstoff und 32 Gewichtseinheiten Sauerstoff von 15^0 einerseits und 36 Gewichtseinheiten Wassergas von derselben Temperatur andererseits kommen 870 Wärmeeinheiten auf Rechnung der Aenderung der Molekülzahl.

Für die Aenderung der Molekülzahl bei vollständiger Verbrennung durch Sauerstoff lassen sich Formeln aufstellen, welche für sämmtliche Glieder derselben homologen Reihe giltig sind, und hiernach auch entsprechende Ausdrücke für die durch alleinige Aenderung der Molekülzahl bedingte Wärmeentwickelung gewinnen, wenn diese bei einer beliebigen absoluten Temperatur T als Anfangs- und Endtemperatur, wofür selbstverständlich auch jede Verbrennungstemperatur gesetzt werden darf, betrachtet wird. In der folgenden Tabelle ist die Verbrennung von je *einem* Molekül, d. h. von der durch das Molekulargewicht ausgedrückten Menge in Betracht gezogen. Es wird hierdurch die vergleichende Uebersicht erleichtert, wenn auch in den chemischen Umsetzungsgleichungen und in der Differenz, welche die Aenderung der Molekülzahl angiebt, Bruchtheile von Molekülen vorkommen, welche vielleicht die Vorstellung etwas stören, aber die Richtigkeit der Ergebnisse nicht beeinträchtigen können.

	m'	m''	$m' - m''$	A_m
Kohlenwasserstoffe, $C_n H_{2n+2}$	$\frac{3}{2} + \frac{3n}{2}$	$2n + 1$	$\frac{1-n}{2}$	$\frac{1-n}{2} \cdot 3T$
Kohlenwasserstoffe, $C_n H_{2n}$	$1 + \frac{3n}{2}$	$2n$	$\frac{2-n}{2}$	$\frac{2-n}{2} \cdot 3T$
Kohlenwasserstoffe, $C_n H_{2n-6}$	$\frac{3n}{2} - \frac{1}{2}$	$2n - 3$	$\frac{5-n}{2}$	$\frac{5-n}{2} \cdot 3T$
Alkohole, Aether $C_n H_{2n+2} O$	$1 + \frac{3n}{2}$	$2n + 1$	$-\frac{n}{2}$	$-\frac{n}{2} \cdot 3T$
Aldehyde, $C_n H_{2n} O$	$\frac{1}{2} + \frac{3n}{2}$	$2n$	$\frac{1-n}{2}$	$\frac{1-n}{2} \cdot 3T$
Säuren, Aether $C_n H_n O_2$	$\frac{3n}{2}$	$2n$	$-\frac{n}{2}$	$-\frac{n}{2} \cdot 3T$

Wie die Tabelle lehrt, findet für Alkohole, Säuren und Aether schon bei der Verbrennung des Anfangsgliedes eine Vermehrung der Moleküle und hierdurch eine Verringerung der sonstigen Wärmeentwickelung statt. Dasselbe tritt auch für die höheren Glieder der übrigen Reihen ein. Für sämmtliche Reihen entspricht einem Zuwachs von $n\,CH_2$ ein Zuwachs der durch alleinige Aenderung der Molekülzahl bedingten Wärmeentwickelung von $-\frac{n}{2} \cdot 3\,T$. Dieses Ergebniss lässt sich auch direct aus der Verbrennungsgleichung

$$(n\,CH_2) + n\,O_2 + \frac{n}{2}\,O_2 = n\,CO_2 + n\,H_2O$$

ableiten, nach welcher

$$m' - m'' = n + \frac{n}{2} - (n + n) = -\frac{n}{2}.$$

In der S. 212 entwickelten Gleichung (38)

$$Q_\tau = Q_t + U - V,$$

welche die Energiedifferenzen derselben Körper bei verschiedenen Temperaturen, die natürlich auch Umsetzungstemperaturen sein können, auf einander bezieht, schliesst die Differenz $U - V$ den mit der Temperatur steigenden Zuwachs des Einflusses der Aenderung der Molekülzahl in sich, da die Zunahme der Molekularbewegungswärme für 1^0 Temperatur-

erhöhung in der specifischen Wärme mit einbegriffen ist, und also U und V die Aenderungen der Molekularbewegungswärmen in Form der betreffenden Wärmecapacitäten in sich enthalten.

e. Wärmeentwickelung durch Anziehung von Molekülen.

In gleicher Weise wie die Anziehung der Atome (vgl. S. 214) ist auch die Anziehung von Molekülen die Ursache von Wärmewirkungen. Bewegen sich zwei oder mehrere Moleküle in Folge der zwischen ihnen herrschenden Anziehung gegen einander, so stellt die bei der Annäherung gewonnene Summe von lebendiger Kraft ihrer Bewegungen in ihrem Wärmewerth die der wechselseitigen Anziehung entstammende Wärmeentwickelung dar. Bei der Trennung der Moleküle wird dann eben so viel an lebendiger Kraft, beziehungsweise Wärme, verbraucht, als bei der Annäherung erzeugt wurde.

Es sind bezüglich der Bildung von Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen die Moleküle als Atomgruppen anzusehen, die sich zu einem complicirteren Molekül vereinigen. Die durch die Annäherung der Moleküle gewonnene lebendige Kraft derselben wird sich in Folge der Zusammenstösse der Moleküle und der Beweglichkeit der elementaren Atome innerhalb der ursprünglichen einfacheren Moleküle zum Theil auf die Atome übertragen, so dass ebenfalls ein für alle Temperaturen constantes Verhältniss zwischen der lebendigen Kraft der Molekularbewegungen und derjenigen der Atombewegungen im Ganzen erhalten bleibt. Es wird hierdurch aber die Grösse der Gesammtwärmeentwickelung nicht beeinflusst.

Was die Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen anlangt, so vertheilen sich Moleküle theils in Folge wechselseitiger Anziehungen, theils in Folge ihrer Bewegungszustände gleichmässig zwischen einander und kommen dadurch in gewisse mittlere Entfernungen. Wenn auch die Bewegungszustände zur Vermengung von Molekülen beitragen, so hängen doch die dabei stattfindenden Wärmewirkungen, wie bei den Atomverbindungen und bei den Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen, nur von der in der Richtung der Anziehungen stattfindenden positiven oder negativen Arbeit ab. Wenn z. B. die Moleküle A einer Flüssigkeit sich mit den Molekülen B einer anderen Flüssigkeit mengen, so wird einerseits Wärme verbraucht dadurch, dass jetzt die mittlere Entfernung der sich anziehenden Moleküle A wie auch diejenige der sich anziehenden Moleküle B eine grössere wird. Dagegen wird durch die Annäherung der ungleichartigen, ebenfalls sich anziehenden Moleküle A und B Wärme erzeugt. Die Gesammtwärmewirkung stellt sich dar in der algebraischen Summe dieser einzelnen, theilweise positiven, theilweise negativen, Wärmeentwickelungen.

Auch feste Körper lassen sich als Molekülverbindungen nach veränderlichen Verhältnissen betrachten, wie z. B. krystallisirte Mischungen aus isomorphen Körpern nach veränderlichen Verhältnissen. Voraussichtlich ist der Energieinhalt eines solchen gemischten Krystalls verschieden von der Summe der Energieinhalte der einzelnen Bestandtheile für sich. Es wird z. B. ein aus kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia bestehender Krystall bei der Auflösung in Säure eine andere Wärmeentwickelung geben als die Summe der Wärmeentwickelungen, welche die Bestandtheile kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia im freien Zustande für sich geben. Der Unterschied beider Wärmeentwickelungen, welcher die Energiedifferenz zwischen der Molekülverbindung und ihren Bestandtheilen darstellen würde, wäre dann, wie die Wärmeentwickelung beim Mischen von Flüssigkeiten, aufzufassen als die Summe entgegengesetzter, der Entfernung gleichartiger und der Annäherung ungleichartiger Moleküle entstammender Wärmeentwickelungen.

Da bei Gasen die Molekularanziehungen geringer sind als die Wirkungen der lebendigen Kraft der Molekularbewegung und in Folge davon die Moleküle sich in fortschreitender Bewegung befinden, so müssen sich die Moleküle aller Gase, wenn keine chemische Verbindung nach festen Verhältnissen eintritt, gleichmässig zwischen einander vertheilen. Bei der Mischung zweier vollkommenen Gase A und B kann dann von einer Wärmewirkung nicht die Rede sein, wenn die Anziehung der Moleküle A zu den Molekülen B in der eintretenden mittleren Entfernung ebenfalls verschwindend klein ist. Ist aber diese Anziehung eine merkliche, so muss dadurch Annäherung der Moleküle und hiermit eine Wärmeentbindung unter Volumverminderung erfolgen. Bei der Mischung unvollkommener Gase ist die stattfindende Wärmeentwickelung, wie bei der Mischung von Flüssigkeiten, gleich der algebraischen Summe der mit der Entfernung der gleichartigen Moleküle und der Annäherung der ungleichartigen verbundenen einzelnen Wärmeentwickelungen. Dabei wird im Allgemeinen eine Volumveränderung stattfinden.

XX. Messung von Wärmemengen.

Wärmegrade werden durch Thermometer gemessen. Die Vorrichtungen zur Messung von Wärmemengen heissen Calorimeter. Man ermittelt durch letztere die bei irgend welchem Vorgang stattfindende positive oder negative Wärmeentwickelung, d. h. die Anzahl der Wärmeeinheiten, welche bei demselben entweder entbunden oder gebunden werden.

1. Thermometer.

Die Messung von Wärmemengen geht meistens mit der Messung von Wärmegraden Hand in Hand, da gewöhnlich die zu ermittelnden Wärmemengen durch die Wärmecapacität bestimmter Mengen gewisser Körper zwischen genau zu ermittelnden Temperaturen gegeben sind. Als Thermometerflüssigkeit muss, direct oder indirect, eine Substanz zu Grunde gelegt werden, welche sich, wie Luft oder Stickstoff, bei steigender Temperatur proportional der mit dieser wachsenden lebendigen Kraft der Molekularbewegung ausdehnt (vgl. S. 40 u. 42), also keinen veränderlichen Ausdehnungscoëfficienten hat. Dabei sind für hohe Temperaturen die Thermometergefässe nicht mehr aus Glas, sondern aus Platin oder bei sehr hohen Wärmegraden aus Porcellan zu wählen.

Für niedrigere Temperaturen gebraucht man die bequemeren Quecksilberthermometer, deren Angaben aber streng genommen, und besonders, wenn es sich um grössere Temperaturintervalle handelt, mit denjenigen eines Luftthermometers zu vergleichen und in diese zu übersetzen sind, wegen der mit der Temperatur veränderlichen Ausdehnung, welche das Quecksilber auch in Glasgefässen zeigt. Zudem sind die festen Punkte des Quecksilberthermometers, der Eispunkt und der Siedepunkt, häufig zu controliren, da sich dieselben verschieben, hauptsächlich in Folge des Einflusses der verschiedenen Temperaturen [1]), welchen die Thermometer ausgesetzt werden. Diese Verschiebung kann für die beiden festen Punkte ungleiche Beträge haben, also zugleich sogar den Abstand derselben ändern, wodurch die Theilung unzutreffend wird. Es ist letztere Erscheinung die Folge des beim Erhitzen sich dauernd und in verschiedener Weise ändernden Ausdehnungscoëfficienten des Glases [2]), je nachdem man das Thermometergefäss mehr oder weniger hohen Temperaturen während längerer oder kürzerer Zeit aussetzt. Wenn auch bei der Anfertigung der Thermometer durch geeignetes vorgängiges Erwärmen der Glasgefässe die diesbezüglichen Schwankungen verringert werden können, so sind sie doch nicht völlig auszuschliessen. Ihr Einfluss wird möglichst vermieden, wenn man Thermometer mit für geringere Temperaturintervalle begrenzter Scale anwendet.

[1]) J. M. Crafts, Compt. rend. **91**, 291, 370, und J. Pernet, Compt. rend. **91**, 471; Jahresber. für Chemie f. 1880, 86.

[2]) J. M. Crafts, Compt. rend. **11**, 413; Jahresber. für Chemie f. 1880, 87.

2. Wärmeeinheit.

Bezüglich der Wahl der den Messungen zu Grunde liegenden Wärmeeinheit stimmen nicht alle Forscher strenge überein. Für Berthelot[1]) gilt als Wärmeeinheit die zur Erhöhung der Temperatur der Gewichtseinheit Wasser von 0⁰ auf 1⁰ nöthige Wärmemenge, in Uebereinstimmung mit der S. 25 gegebenen Definition. Bei J. Thomsen[2]) entspricht die Wärmeeinheit der Erwärmung der Gewichtseinheit Wasser um 1⁰ bei etwa 18⁰, der gewöhnlichen Versuchstemperatur. A. Schuller und V. Wartha[3]) wählten als Wärmeeinheit die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 0⁰ und 100⁰.

Der Unterschied dieser verschiedenen und insbesondere der beiden ersten Wärmeeinheiten, welche weitaus den meisten thermochemischen Bestimmungen und Angaben zu Grunde liegen, ist nicht gross, wie folgende Zusammenstellung[4]) lehrt:

	Specifische	Wärme	des	Wassers	bei 0⁰	1,000
	„	„	„	„	„ 18⁰	1,001
Mittlere	„	„	„	„	zwischen 0⁰ bis 100⁰	1,005.

Diejenige Wärmemenge, welche zur Schmelzung von 1 Gewichtstheil Eis bei 0⁰ und unter dem Druck von 1 atm erfordert wird, bezeichnet man auch als eine Eiscalorie. Es ist zweckmässig, die mittelst der Eiscalorimeter (siehe S. 229) bestimmten Wärmeentbindungen auch in dieser Einheit zu verzeichnen. So lange nämlich das Verhältniss zwischen der wahren und mittleren specifischen Wärme des Wassers nicht sicher bestimmt ist, oder mit anderen Worten, so lange die Aenderung der Wärmecapacität des Wassers mit der Temperatur nicht genau ermittelt ist (siehe Kapitel XXII), werden die durch Wassercalorimeter unter verschiedenen Umständen gefundenen Wärmeentwickelungen nicht in gleicher Weise streng vergleichbar sein, wie die im Eiscalorimeter geschmolzenen Eismengen. Zur Vergleichung mit Wassercalorien sind die Eiscalorien mit der die Schmelzwärme von 1 Gewichtstheil Eis bezeichnenden Zahl zu multipliciren, also nach S. 240 mit rund 80.

1) Compt. rend. 73, 665; Jahresber. für Chemie f. 1871, 83. Auch Berthelot's „Mécanique chimique fondée sur la Thermochimie 1879, 1, XXXI.

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1871, 586; Jahresber. für Chemie f. 1871, 99.

3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, 1299; Jahresber. für Chemie f. 1877, 105.

4) Nach Bestimmungen von Regnault, siehe Kapitel XXII über specifische Wärme des Wassers, wo auch die mehr oder weniger abweichenden Ergebnisse neuerer Untersuchungen über die Wärmecapacität des Wassers beigefügt sind.

3. Calorimeter.

Die Bestimmung[1]) der Verbrennungswärme der Körper geschah in einem Gefässe von vergoldetem Messingblech, welches in ein aus versilbertem Kupferblech bestehendes Wassercalorimeter eintauchte. Das Sauerstoffgas strömte trocken in den Verbrennungsbehälter ein. Die resultirenden Gase mussten vor ihrem Austritt aus dem Calorimeter ein schraubenartig gewundenes Rohr von dünnem Kupferblech durchströmen, so dass sie sich vollständig auf die Temperatur des Calorimeterwassers abkühlten. Dieses Wasser betrug etwa 2 l und wurde durch eine besondere Vorrichtung in steter Bewegung und somit in der ganzen Masse auf gleichmässiger Temperatur erhalten. Das Calorimeter war noch von zwei ähnlichen weiteren Gefässen umgeben. Der äussere der hierdurch gebildeten Zwischenräume war mit Wasser, der innere dem Calorimeter zunächst liegende mit Schwanenfell ausgefüllt, so dass die Wärmeableitung nach aussen auf ein sehr geringes und völlig constantes Maass zurückgeführt war.

Die starren Körper wurden durch Einführung kleiner Stückchen brennender Kohle angezündet, die flüssigen Substanzen wurden in kleinen Lampen mit brennendem Asbestdochte, die Gase mit bereits brennendem Strahle in die Verbrennungskammer eingeführt. Die Kohle war über einem siebförmigen Boden aufgeschichtet, durch dessen Oeffnungen der Sauerstoff vielfältigen Zutritt hatte. Bei manchen schwer verbrennlichen Substanzen, wie z. B. bei Zuckerkohle, war es erforderlich, den Fortgang der Verbrennung durch zugesetzte Holzkohle zu sichern, deren Verbrennungswärme alsdann am Gesammtresultate in Abzug gebracht werden musste. Das Gewicht der verbrannten Substanz wurde womöglich durch Wägen der Verbrennungsproducte bestimmt.

Die Temperaturerhöhungen des Calorimeterwassers wurden in bestimmten an einem Chronometer gemessenen Zeitintervallen mittelst eines Kathetometers abgelesen, welches noch 0,05 mm angab, während 1 Grad am Thermometer des Calorimeters eine Länge von 8 mm einnahm.

Zur Bestimmung der Verbrennungswärmen insbesondere auch von Nahrungsmitteln sind Vorrichtungen und Verfahrungsweisen beschrieben worden [2]), die als den besonderen Zwecken angepasste Abänderungen der vorerwähnten zu betrachten sind.

Doch ist zur genauen Ermittelung der Verbrennungswärmen von Nahrungsmitteln und überhaupt von schwer verbrennlichen organischen

[1]) P. A. Favre und J. T. Silbermann, Ann. chim. phys. 1852 (3) **34**, 359, mit Abbildungen.

[2]) F. Fischer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1879, 1694, mit Abbildungen.

Verbindungen die Oxydation vermittelst Kaliumchlorats[1]) vorzuziehen, welche Methode nunmehr zu grösserer Genauigkeit ausgebildet worden ist[2]).

Neuerdings ist als Verbrennungsraum für gasförmige Körper auch eine geschlossene Calorimeter-Bombe[3]) benutzt worden. Dieselbe ist von Stahlblech und inwendig vergoldet oder platinirt, je nach der Beschaffenheit der einzufüllenden Substanzen. Sie wird inmitten der Calorimeterflüssigkeit eingesetzt und mittelst einer Quecksilberpumpe mit der Mischung von Sauerstoff und des zu verbrennenden Gases gefüllt. Die Detonation der Gasmischung in dem verschlossenen Raume wird durch den elektrischen Funken eingeleitet. Die gemessene Wärmeentwickelung bezieht sich auf constantes Volum und ist auf constanten Druck zu reduciren.

Ein zur Bestimmung[4]) der Verbindungswärme, der specifischen und latenten Wärme verschiedener Körper angewandtes Quecksilbercalorimeter bestand aus einem Glasballon, war mit etwa 1 l Quecksilber gefüllt und hatte drei Oeffnungen. In die erste derselben passte eine Röhre von dünnem Eisenblech oder Platinblech von 2,5 bis 3 cm Weite und 10 bis 11 cm Länge. Sie war am hinteren Ende geschlossen, allerseits von Quecksilber dicht umgeben, theilweise mit Quecksilber gefüllt, und bildete den Raum, in welchen der Glasbehälter, welcher als eigentliche Verbrennungskammer diente, eingesenkt wurde. In die zweite Oeffnung des Ballons war eine Glasröhre von vollkommen cylindrischem Kaliber horizontal eingelassen. Dieselbe lag auf einem Millimetermaassstab, an welchem der Stand des Quecksilbermeniskus mittelst eines Fernrohrs abgelesen wurde. Der Apparat bildete somit ein kolossales Thermometer, dessen Gefäss durch geeignete Hüllen gegen den Einfluss der Umgebung geschützt war. In die dritte Oeffnung des Ballons passte ein Kolben, durch welchen der Stand des Quecksilbers in der Thermometerröhre unter allen durch die Versuche gegebenen Umständen auf einen bestimmten Anfangspunkt regulirt werden konnte. Zur Graduirung des Calorimeters wurden abgewogene Mengen kochenden Wassers in die Kammer gebracht und die Ausdehnung des Quecksilbers beobachtet, welche eintrat, während das Wasser sich einige Minuten lang abkühlte. Aus der mittelst eines empfindlichen Thermometers gemessenen Anfangs- und Endtemperatur und aus dem Gewicht der Wassermasse wurde die Anzahl der in das Calorimeter übergegangenen Wärmeeinheiten und die

1) E. Frankland, Phil. Mag. (4) **32**, 182; Jahresber. für Chemie f. 1866, 732.

2) F. Stohmann, Journ. prakt. Chem. (2) **19**, 115 bis 142; Jahresber. für Chemie f. 1879, 90. — C. v. Rechenberg, Journ. prakt. Chem. (2) **22**, 1 bis 20, 244 bis 250.

3) Berthelot, Compt. rend. 1880, **91**, 188, mit Abbildungen.

4) Favre und Silbermann, Ann. chim. phys. 1852, (3) **36**, 44, mit Abbildungen; Jahresber. für Chemie f. 1853, 11.

einer Wärmeeinheit entsprechende Verrückung des Meniskus in der Thermometerröhre abgeleitet. Bei dieser Art der Graduirung konnte von jeder Correction wegen der specifischen Wärme der verschiedenen am Calorimeter angebrachten Substanzen abgesehen werden.

Eine Vereinigung der beiden vorbesprochenen Calorimeter, des Wassercalorimeters für lebhafte Verbrennungen und des thermometerähnlichen Quecksilbercalorimeters bildet ein weiteres Quecksilbercalorimeter[1]) mit der Besonderheit, dass es eine gewisse Wassermenge enthält, welche die bei lebhaften Verbrennungen entwickelte Wärme unmittelbar aufnimmt und sie zu dem das Wasser umgebenden Quecksilber weiter leitet, so dass die Wärmewirkung erkannt wird an dem Stand der Quecksilbersäule in der kalibrirten Röhre.

Doch ist die Genauigkeit der Quecksilbercalorimeter von verschiedenen Seiten stark angezweifelt[2]), dagegen andererseits auch vertheidigt worden[3]).

Zur Bestimmung[4]) der Wärmeentwickelung bei der Verbindung des Wasserstoffs mit Chlor wurde ein Calorimeter von folgender Einrichtung angewandt. Der Verbrennungsraum des Calorimeters ist eine Platinkugel von etwa 0,5 l Inhalt. In diese münden von unten hinein drei Röhren, von welchen die eine mit dem Chlorbehälter, die andere mit dem Wasserstoffapparat und die dritte mit dem Absorptionsapparat für den sich bildenden Chlorwasserstoff verbunden ist. Die Entzündung des Chlors im Wasserstoff wird durch einen Inductionsfunken bewerkstelligt. Die Platinkugel befindet sich in einem 3000 g Wasser fassenden Gefässe, welches in der Mitte der doppelten Hülle des Calorimeters aufgestellt ist. Eine Rührvorrichtung, welche durch eine elektromagnetische Maschine in regelmässiger Bewegung erhalten wird, bringt die Gleichförmigkeit der Temperatur des Wassers hervor. Die Temperatursteigung wird mittelst eines Fernrohrs abgelesen. Mit demselben Apparat wurde auch die Verbindungswärme des Wasserstoffs mit Sauerstoff gemessen. Die Menge des gebildeten Wassers wurde durch Wägen des Platingefässes mit den Leitungsröhren ermittelt.

Zur Bestimmung von Neutralisationswärmen, Mischungswärmen, Verdünnungswärmen u. s. w. ist folgendes calorimetrische Verfahren eingehalten worden[5]):

[1]) P. A. Favre, Compt. rend. **66**, 788; **73**, 717; Jahresber. für Chemie f. 1868, 63; f. 1871, 71.

[2]) J. Thomsen, Jahresber. für Chemie f. 1869, 118; f. 1871, 73; f. 1872, 62. — Berthelot, das. 1872, 62. — Marignac. —

[3]) H. Sainte-Claire Deville, Bull. soc. chim. (2) **14**, 5; Jahresber. für Chemie f. 1870, 79. — P. A. Favre, Jahresber. für Chemie f. 1872, 62; f. 1873, 54.

[4]) J. Thomsen, Pogg. Ann. 1873, **148**, 185, 368, mit Abbildungen.

[5]) J. Thomsen, Pogg. Ann. 1869, **138**, 68, mit Abbildung; Jahresber. für Chemie f. 1869, 108.

Das angewandte Calorimeter besteht aus zwei über einander befindlichen Cylindern aus stark vergoldetem Silber, der obere von 500 ccm, der untere von 1000 ccm Inhalt. Jedes dieser Gefässe ist gegen den Einfluss der äusseren Temperatur durch einen concentrischen Cylinder geschützt, und in jedem ist eine Umrührvorrichtung angebracht, welche durch eine kleine elektromagnetische Maschine in steter Bewegung gehalten wird. Die beiden Thermometer, welche die Temperatur der Flüssigkeiten in den beiden calorimetrischen Gefässen angeben, sind aufs sorgfältigste kalibrirt und für jeden zehntel Grad mit einander verglichen. Die Ablesung der Thermometer geschieht durch Fernrohr mit Fadenkreuz und bedeutender Vergrösserung, so dass mit voller Sicherheit $0{,}005^0$ sich ablesen lässt.

Die Concentration der zu verwendenden Flüssigkeiten richtet sich nach der Art der Versuche. In den meisten Fällen enthält die Lösung 200 Aeq. Wasser für jedes Aequivalent der reagirenden Körper. Mitunter werden auch schwächere Lösungen mit 300, 400 und 600 Aeq. Wasser angewandt. Den calorimetrischen Werth solcher stark verdünnten Lösungen kann man nach besonderen Versuchen gleich der in denselben enthaltenen Wassermenge setzen, ohne einen Fehler zu machen, der ausserhalb der Grenze der Beobachtungsfehler liegt. Die Menge der zu verwendenden Lösungen beträgt in der Regel für jeden Behälter 450 g plus dem in Wasser gelösten Stoff. Die Lösungen werden in den calorimetrischen Behältern selbst abgewogen.

Der Gang der Versuche ist folgendermaassen: Es werden die zu verwendenden Flüssigkeiten auf die Temperatur der Luft gebracht und dann in den beiden Theilen des Calorimeters abgewogen. Die verschiedenen Theile des Apparates werden dann zusammengesetzt und die elektromagnetische Maschine in Bewegung gesetzt. Nach Ablesung der Temperaturen wird die Mischung der Flüssigkeiten dadurch bewerkstelligt, dass man das in der Verbindungsröhre beider Gefässe befindliche Ventil öffnet, wodurch die Flüssigkeit des oberen Gefässes in das untere läuft. Nachdem die Temperatur der Mischung eine gleichförmige geworden ist, was gewöhnlich innerhalb einer Minute geschieht, wird dieselbe abgelesen. Ist sie nicht über 1^0 von der Temperatur der umgebenden Luft verschieden, so lässt sich gewöhnlich keine Temperaturveränderung im Verlaufe mehrerer Minuten beobachten; weicht sie dagegen um mehrere Grade von der Lufttemperatur ab, so wird sie von Minute zu Minute, gewöhnlich in sechs Minuten abgelesen. Nennt man die beobachteten Temperaturen $t_1, t_2, \ldots t_n$, dann ist die wahre Temperatur im Augenblicke der Mischung der Flüssigkeiten:

$$t_c = \frac{1}{n-1} \sum\nolimits_{m\,=\,2}^{m\,=\,n} t_m + \frac{n+2}{2\,(n-2)}\,(t_2 - t_n).$$

Die erste Temperaturbeobachtung ist für diese Berechnung nicht benutzt, denn es hat der Versuch gezeigt, dass bei den grösseren Temperatur-

steigerungen, bis 4°, das Gleichgewicht der einzelnen Theile des Calorimeters nicht nach Verlauf einer Minute hergestellt ist. Bezeichnet a die Wassermenge des oberen Behälters, b diejenige des unteren Behälters in Grammen, T die Temperatur der Luft, t_a die Temperatur der Flüssigkeit des oberen Behälters, t_b diejenige der Flüssigkeit des unteren Behälters vor der Mischung, t_c die wahre Temperatur der gemischten Flüssigkeiten, r das Resultat in Wärmeeinheiten für das verwendete Quantum, so ist:

$$r = a\,(t_c - t_a) + (b + p)\,(t_c - t_b) + q\,\frac{a}{450},$$

worin p der calorische Werth des unteren Gefässes mit Utensilien ist und q auf eine constante Differenz der beiden Thermometer Bezug hat, welche von Zeit zu Zeit controlirt werden muss.

Zur Untersuchung der Wärmeerscheinungen beim Mischen von Flüssigkeiten, von Lösungen von Säuren oder Alkoholen und Basen sind auch Calorimeter aus Platin angewandt worden[1], welche 600 ccm, 1 l und bis zu 2,25 l Flüssigkeit fassten, wodurch eine Menge von Irrthümern und Correctionen ausgeschlossen werden sollen. Das Calorimeter befindet sich in einem System concentrischer Hüllen, von welchen die einen silberplattirt, die anderen von Weissblech waren. Die sehr weite äusserste wurde mehrere Tage zuvor mit Wasser gefüllt und mit Filz umkleidet zur Sicherung der Unveränderlichkeit der Temperatur des äusseren Systems während der Dauer eines jeden Versuchs. Die Thermometer gestatteten $^1/_{200}{}^0$ zu messen und wurden häufig bezüglich des Nullpunktes und des absoluten Werthes eines Grades geprüft. Die Flüssigkeiten wurden in grossen Mengen mehrere Tage vorher bereitet und neben einander gestellt.

Die Bestimmungen von Wärmeentwickelungen für Neutralisationen oder überhaupt für chemische Vorgänge, bei welchen Niederschläge auftreten, wie Metalloxyde und Metallsulfide, besitzen eine geringere Genauigkeit wegen der allmählichen Cohäsionsveränderungen. So z. B. wurde folgende Beobachtung gemacht[2]:

$$KJ\ (\text{in } 8\,l) + NO_3Ag\ (\text{in } 2\,l) \begin{cases} \text{nach 1 Minute} \ldots\ldots\ldots & 23\,100, \\ \text{nach 3 bis 4 Minuten} \ldots & 26\,400. \end{cases}$$

Vermittelst der Eiscalorimeter wird zunächst die Gewichtsmenge Eis bestimmt, welche durch die bei einem zu untersuchenden Vorgange entbundene Wärme geschmolzen wurde. Aus der Menge des durch Wärmezufuhr geschmolzenen Eises berechnet sich dann durch Multiplication mit der Schmelzwärme des Eises, welche für 1 Gewthl. rund

[1] Berthelot, Compt. rend. 73, 664; Jahresber. für Chemie f. 1871, 82.

[2] Berthelot, Bull. soc. chim. (2) 21, 58; Jahresber. für Chemie f. 1874, 83. Weitere Beispiele siehe bei Berthelot, Compt. rend. 73, 1105, 1162, 1215; Jahresber. f. Chemie f. 1871, 107.

80 cal beträgt (siehe S. 240), die Anzahl der für die Schmelzung verbrauchten Wärmeeinheiten, die von dem zu untersuchenden Vorgang geliefert wurden (vgl. S. 224).

Ein jetzt vielfach, insbesondere zu Bestimmungen der specifischen Wärme, aber auch zur schärferen Ermittelung der Schmelzwärme der Körper und der Verbrennungswärme von Gasen [1]) u. s. w. gebrauchtes Eiscalorimeter [2]) beruht auf dem Principe, die Menge des durch Wärmezuführung geschmolzenen Eises an der Volumverminderung zu messen, welche dieses Eis bei der Schmelzung erleidet. Das vor der Gasbläserlampe gefertigte Instrument besteht aus einem innern Glasgefäss von der Gestalt einer gewöhnlichen Proberöhre, welches in einen cylindrischen Glasbehälter eingeschmolzen ist, der seinerseits unten mit einem engeren senkrecht aufgebogenen Glasrohr communicirt, an dessen oberem Ende ein rechtwinklig umgebogenes Scalenrohr angefügt ist. Der obere Theil des weiten Glasbehälters ist, soweit das innere Glasgefäss herabragt, mit Wasser, der untere andere Theil sammt dem communicirenden Glasrohr und dem Scalenrohr mit Quecksilber gefüllt. In dem unteren, in den weiteren Glasbehälter eingelassenen Theil des inneren Glasgefässes befindet sich ebenfalls Wasser, in welches man bei Ausführung der Versuche die zu untersuchende Substanz einfallen lässt, worauf man das innere Gefäss mit einem Kork verschliesst. Um das Instrument zum Gebrauche herzurichten, erzeugt man in dem weiteren Behälter einen das innere Gefäss umschliessenden Eiscylinder, umgiebt darauf in einem grossen Gefäss den ganzen Apparat mit reinstem Schnee, und dreht das kalibrirte, mit feinem Siegellack in einen Kork eingekittete Scalenrohr in die Mündung der mit einem eisernen Aufsatz versehenen engeren Glasröhre ein, wodurch es sich mit Quecksilber füllt. Es ist sorgfältig darauf zu sehen, dass sich, bevor man das Instrument im Schnee eine constante Temperatur annehmen lässt, zwischen den Glaswandungen und dem anliegenden Eiscylinder eine kleine Wasserschicht durch Schmelzung gebildet hat, damit ungleiche Spannungen und daraus folgende elastische Nachwirkungen vermieden werden. Die Wärmeentwickelung im inneren Glasgefässe, erfolge sie nun durch die alleinige Abkühlung eines eingeworfenen Körpers auf 0^0 oder zugleich auch durch einen physikalischen oder chemischen Vorgang, bedingt die Schmelzung eines Theils des umgebenden Eiscylinders und somit eine Volumverminderung, die bemessen wird nach der Anzahl der Scalentheile, um welche der Quecksilberfaden der Scale zurückgegangen ist. Aus ihr lässt sich dann die Wärmeentbindung und somit die specifische Wärme u. s. w.

[1]) Z. B. A. Schuller und V. Wartha, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, 1298 und ausführlicher Ann. Phys. (2) **2**, 359; Jahresber. f. Chem. f. 1877, 105.

[2]) R. Bunsen, Pogg. Ann. **141**, 1, nebst Abbildungen; Jahresber. für Chemie f. 1870, 79.

ableiten. Für diesen Zweck wurde auch das specifische Gewicht des Eises genauer bestimmt und zu 0,91674 gefunden[1]), wenn dasjenige des Wassers von 0⁰ zu 0,99988 und dasjenige des Quecksilbers von 0⁰ zu 13,596 gesetzt wird.

Da der das innere Gefäss umgebende Eiscylinder des Instruments 40 bis 50 g wiegt und man durchschnittlich bei jeder Bestimmung einer specifischen Wärme nur gegen 0,35 g Eis, welche etwas mehr als 400 Scalentheilen entsprechen, zu schmelzen hat, so kann man mit ein und demselben Eiscylinder an 100 calorimetrische Bestimmungen ausführen und den ein für allemal vorgerichteten Apparat wochenlang benutzen, wenn man den Schnee, welcher das Instrument umgiebt, Morgens und Abends durch Nachfüllen erneuert. Die Schärfe der Beobachtungen hängt am Wesentlichsten von der Sorgfalt ab, welche man bei der ursprünglichen Anfertigung des Instruments auf die völlige Beseitigung der von Wasser und Quecksilber absorbirten Luft verwendet. Die Temperaturerhöhung, welche 0,4 g Messing von 37⁰ beim Eintauchen in die etwa 20 g betragende Wassermasse des Instruments hervorbringen, würde den Quecksilberfaden eines hunderttheiligen Thermometers nur um 0,07⁰ verrücken, denjenigen des beschriebenen Calorimeters dagegen um 20 Scalentheile, deren jeder bei dem benutzten Instrumente 1 mm lang war. Für die Bestimmung der specifischen Wärme braucht das Gewicht der zu untersuchenden Substanz je nach der Grösse der zu erwartenden specifischen Wärme nicht mehr als 0,3 g bis höchstens 4 g zu betragen. Ist die Substanz flüssig oder erleidet sie bei Zutritt von Luft oder Wasser eine Veränderung, so umschliesst man sie, in ähnlicher Weise wie es bei organischen Analysen geschieht, mit einer möglichst leichten Glashülle, deren Gewicht bei der Wägung der Substanz mitbestimmt wird. Schwimmt der Körper für sich oder mit der ihn umschliessenden Glashülle auf Wasser, so belastet man ihn noch mit einer aufgesteckten ebenfalls gewogenen Spirale von Platindraht.

Die sonst befolgten calorimetrischen Methoden bringen den, bei dem vorbeschriebenen Verfahren vermiedenen, Uebelstand mit sich, dass man verhältnissmässig grosse Mengen sowohl der Calorimeterflüssigkeit als auch der zu untersuchenden Substanzen nöthig hat, um den bei den Messungen unvermeidlichen Wärmeverlust so weit zu verringern, dass alle auf denselben bezüglichen Correctionen gegen die zu messende Wärmemenge klein werden. Bei der Bestimmung specifischer Wärmen, insbesondere nach den genaueren sonst üblichen Methoden, wird man kaum auf befriedigende Resultate rechnen können, wenn das zu den Versuchen verwendbare Material weniger als 10 bis 40 g beträgt. Seltenere Stoffe bis zu solchen Mengen in völliger Reinheit darzustellen, bietet aber oft kaum überwindliche Schwierigkeiten dar.

[1]) R. Bunsen, Pogg. Ann. **141**, 3 bis 7.

Das vorbeschriebene Eiscalorimeter bedarf nach seiner Construction die subtilste Wartung und zu seiner Instandhaltung bedeutende Mengen fast chemisch reinen Schnees. Daher wurde demselben [1]) eine solche Einrichtung gegeben, dass selbst bei Anwendung von ganz gewöhnlichem, mit Erde und Sand verunreinigtem Eise monatelang ungestört gearbeitet werden kann. Statt in reinen Schnee wird das Instrument in Wasser eingesenkt, das durch eine an den Wänden des äusseren Gefässes angefrorene dicke Eiskruste auf 0° gehalten wird. Zur Beseitigung des störenden Einflusses der Capillarität wurde das Scalencalorimeter durch das Gewichtscalorimeter ersetzt. Die Mengen des bei den Versuchen durch eine eigenthümlich construirte, in ein mit Quecksilber gefülltes Glasnäpfchen eintauchende Spitze eingesaugten Quecksilbers werden durch Wägung des Glasnäpfchens bestimmt, wobei die Empfindlichkeit immer dieselbe bleibt. — Eine andere Abänderung [2]) soll der grossen Zerbrechlichkeit begegnen und die Vorrichtung nicht nur für wissenschaftliche Untersuchungen, sondern auch für Vorlesungen mit Leichtigkeit gebrauchen lassen. — Immerhin soll die Handhabung des Eiscalorimeters bedeutende Schwierigkeiten bieten und jedenfalls eine Zimmertemperatur unter 2° erforderlich sein [3]).

Eine Modification des Bunsen'schen Eiscalorimeters behufs Bestimmung der specifischen Wärme geringer Substanzmengen ist ihrem Princip nach durch angestellte Versuche bewährt gefunden worden [4]).

Neuerdings [5]) ist das Bunsen'sche Eiscalorimeter für thermochemische Untersuchungen in folgender, die erwähnten Missstände ausgleichenden Weise angewandt worden. In einem geschlossenen Gefässe, dem „Wärmerevolver" (siehe S. 226 die Berthelot'sche Calorimeterbombe), wurde z. B. eine genau gemessene Menge Knallgas innerhalb des Bunsen'schen Eiscalorimeters verbrannt. Die erzeugte Wärme wurde aus dem Gewichte des Quecksilbers bestimmt, welches aus einem vorgelegten Gefässe in das Calorimeter eingesogen worden war. Ein grosses Eiscalorimeter wurde in ein anderes Calorimeter von noch viel grösseren Dimensionen, welches als Thermostat diente, hineingestellt. Durch Veränderung der Höhe der Quecksilbersäule des Thermostaten konnte man den Schmelzpunkt des darin enthaltenen Eises in beliebiger Weise erhöhen oder erniedrigen. Auf diese Art gelang es, jeden Einfluss des verunreinigten Schnees vom Calorimeter vollkommen fern zu halten, ohne dass man auf

[1]) Von A. Schuller u. V. Wartha, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1875, 1011, nebst Abbildung; Jahresber. für Chemie f. 1875, 50.

[2]) Von C. Reichert, Dingl. pol. Journ. 220, 428; Jahresber. für Chemie f. 1876, 64.

[3]) L. F. Nilson und O. Pettersson, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, 381. — J. Donath, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1879, 744.

[4]) Abänderung von Steward, Prüfung von W. W. Gee und W. Stroud, Phil. Mag. 1880 (5) 10, 171.

[5]) C. v. Than, Ann. Phys. 1881 (2) 13, 85, mit Abbildungen.

die Wände des Calorimeters auch nur den geringsten Druck ausgeübt hatte, wodurch die Sicherheit der Messungen beeinträchtigt worden wäre.

Auch für verschiedene einzelne thermochemische Untersuchungen sind besondere calorimetrische Apparate beschrieben worden [1]).

Fernere Angaben über Verfahren der Ermittelung von Wärmeentwickelungen finden sich auch noch im Kapitel XXI bei Schmelzwärmen und Verdampfungswärmen, im Kapitel XXII bei specifische Wärmen, im Kapitel XXIII bei Lösungswärmen.

Bezüglich der Ableitung nicht direct gemessener Wärmeentwickelungen bei gewissen chemischen Vorgängen aus anderen damit in Zusammenhang stehenden werden gelegentlich in einzelnen Fällen betreffende Andeutungen gegeben, wie z. B. schon auf den ersten Seiten des nächstfolgenden Kapitels. Derartige Ableitungen beruhen auf dem allgemeinen Grundsatz der Erhaltung der Energie, welchem die auf S. 203 aufgeführten besonderen und einschlägigen Berechnungen dienenden Sätze untergeordnet sind. Diese werden benutzt, um die gesuchten Wärmeentwickelungen mit bekannten in bestimmte Grössenbeziehung zu bringen, wodurch sich die Berechnung der ersteren ergiebt.

XXI. Schmelzwärmen und Verdampfungswärmen.

1. Schmelzwärmen.

Die meisten der bis jetzt vorliegenden Bestimmungen von Schmelzwärmen sind in der Weise ausgeführt worden, dass man die beim Erstarren der betreffenden Substanz an ein Calorimeter abgegebene Wärme ermittelte, welche der beim Schmelzen aufgenommenen gleich ist. Die Schmelzwärme des Eises lässt sich unmittelbar feststellen durch Einbringung einer bestimmten Menge desselben in Wasser von bestimmter Temperatur und Beobachtung der nach dem Schmelzen entstandenen Endtemperatur der gesammten bekannten Wassermenge.

Eine genauere Bestimmung der Schmelzwärme wurde auf die Herstellung gleicher Endzustände gegründet [2]). Das Erstarren flüssiger Körper und insbesondere der Kohlenwasserstoffverbindungen ist selten so unzweideutig wie beim Wasser. Eine grosse Zahl von Sub-

[1]) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **5**, 5; **10**, 168, 391, 447 bis 458; Jahresber. für Chemie f. 1875, 50; f. 1877, 93. Auch M. Berthelot's „Essai de Mécanique chimique fondée sur la Thermochimie“, 1879, **1**, 137 bis 318. — J. Thomsen, Journ. prakt. Chem. 1880, (2) **21**, 452 bis 454.

[2]) Berthelot, Compt. rend. **85**, 8, 648; Ann. chim. phys. (5) **12**, 536, 564; Jahresber. für Chemie f. 1877, 124.

stanzen wird nur allmählich fest, indem in einem gewissen Temperaturintervall zunächst ein halbweicher oder teigiger Zustand eintritt. So z. B. wird das Chloralhydrat fest und krystallisirt bei 46°. Aber die während des Erstarrens von 1 g entbundene Wärme stieg nur bis zu 17,6 cal, während die durch das Schmelzen bei 46° absorbirte Wärme auf 33,2 cal stieg. Man gelangt aber zu identischen Endzuständen, welche sich zur Bestimmung der verschiedenen Zustände dieses Körpers eignen, durch Auflösen bei einer gegebenen Temperatur in einer constanten Wassermenge. Die Identität der Lösungen wurde bewiesen durch deren Zersetzung vermittelst verdünnter Kalilauge, welche das Chloral in Chloroform und Formiat umwandelt. Dabei wurden folgende Wärmeentwickelungen beobachtet für 1 g Chloralhydrat in 100 Thln. Wasser:

	1 g	1 Molekül
Wasserfreies Chloral	79,9	13 220
Reines Chloralhydrat	79,2	13 110
„ , vier Jahre aufbewahrt	79,1	13 120
„ , frisch geschmolzen.	79,1	13 120
„ , verdampft und in Wasser verdichtet	79,5	13 160

Hiernach bestimmt man die Schmelzwärme des Chloralhydrats, indem man bekannte Gewichte von bestimmter, theils unterhalb, theils oberhalb des Schmelzpunktes liegender Temperatur rasch in dem Calorimeterwasser löst und die Wärmewirkungen beobachtet. Auch die Wärmecapacität zwischen bestimmten Temperaturen lässt sich auf entsprechende Weise ermitteln.

Schon früher war in obiger Weise die Schmelzwärme des Schwefelsäuredihydrats bestimmt worden [1]):

Schwefelsäuredihydrat	Lösungswärme
SO_4H_2, H_2O (fest) + 400 H_2O . .	7 120
„ (flüssig) + 400 H_2O . .	10 800
hiernach	Schmelzwärme
SO_4H_2, H_2O (fest)	— 3 680

Nach dem gleichen Versuchsverfahren wurden nachher die Werthe — 3420 und — 3536 cal gefunden [2]).

1) Berthelot, Compt. rend. 1874, 78, 716; Jahresber. für Chemie f. 1874, 82.

2) H. Hammerl, Wien. Akad. Ber. (2. Abtheil.), 72, 11; Jahresber. für Chemie f. 1875, 86.

Ebenso fand man für das Natriumchromat, $Na_2CrO_4, 10 H_2O$ [1]:

Natriumchromat	Lösungswärme
$Na_2CrO_4, 10 H_2O$ (fest), 1 Thl. in 40 Thln. Wasser bei 10,5°	— 15 800
„ (flüssig, überschmolzen), „ „	— 3 490
hiernach	Schmelzwärme
$Na_2CrO_4, 10 H_2O$ (fest) bei 10,5°	— 12 310

Die Aufführung der in den Lehrbüchern der Chemie bei den einzelnen Substanzen angegebenen Schmelzpunkte hat für die hier verfolgten Zwecke kein besonderes Interesse. Nur in neuerer Zeit bestimmte sehr hoch gelegene und einige sehr niedrig gelegene Schmelzpunkte seien hier besonders mitgetheilt.

Schmelzpunkte von Metallen [2]:

Metall	Schmelzpunkt
Silber	954°
Gold	1035
Kupfer	1054
Palladium	1500
Platin	1775
Iridium	1950

[1] Berthelot, Compt. rend. 87, 574; Jahresber. für Chemie f. 1878, 93.

[2] J. Violle, Compt. rend. 89, 703; Jahresber. für Chemie f. 1879, 92. Die Schmelzpunkte wurden bestimmt durch Einbringung des geschmolzenen Metalls in ein Calorimeter, unter der Annahme, dass die für niedrige Temperaturen ermittelte Wärmecapacität auch bis zum Schmelzpunkte Geltung habe.

Schmelzpunkte von Salzen[1]):

	$(NO_3)_2$	$(ClO_3)_2$	J_2	Br_2	Cl_2	CO_3	SO_4
Hg	—	—	241°	244°	287°	—	—
Tl_2	—	—	446	463	434	—	—
Ag_2 . . .	224°	—	530	434	457	—	—
Pb	—	—	—	—	501	—	—
Li_2	—	—	453	—	602	699°	822°
Ca	—	—	—	680	723	—	—
K_2	353	372°	639	703	738	838	—
Na_2 . . .	330	—	633	712	776	818	865
Sr	—	—	—	—	829	—	—
Cu	—	—	601	504	434	—	—

Schmelzpunkte von Salzen und Metallen[2]).

KNO_3	339°	V_2O_5	658°
$KClO_3$	359	$CaBr_2$	676
PbJ_2	383	RbBr	683
$Tl_{12}V_{10}O_{31}$	408	Li_2CO_3	695
$Tl_{12}V_{14}O_{41}$	414	$CaCl_2$	719
$Ba(ClO_3)_2$	427	$2(Pb_2V_2O_7)PbO$	731
TlCl	451	KCl	734
$Ag_4P_2O_7$	585	NaCl	772
$NaPO_3$	617	Na_2CO_3	814
NaJ	628	Na_2SO_4	861
$SrBr_2$	630	Ni	1450
Tl_2SO_4	632	Fe	1600
KJ	634		

[1]) Th. Carnelley, Chem. Soc. J. 1876, **1**, 489 bis 509; Berichtigung und Ergänzung in Chem. News 1880, **41**, 45 nach Ann. Phys. Beibl. **4**, 445; Jahresber. für Chemie f. 1876, 31. Eine kleine Menge des Salzes wurde in ein gewogenes Platinkreuz gebracht, letzteres in einer Flamme erhitzt und im Augenblick des Schmelzens des Salzes in Wasser von bekanntem Gewicht und bekannter Temperatur eingelassen. Aus der Temperaturerhöhung ergab sich die Anfangstemperatur des Kreuzes und somit die Schmelztemperatur des Salzes.

[2]) Th. Carnelley und W. C. Williams, Chem. Soc. J. **35**, 563 bis 567; Jahresber. für Chemie f. 1879, 58.

Schmelzpunkte von Salzen[1]).

Te	453°	$KClO_4$	610°
$TeCl_2$	209	KJO_3	560
$TeCl_4$	224	KJO_4	582
$TeBr_2$	280	BiJ_3	< 439
$TeBr_4$	380	$BeCl_2$ } $BeBr_2$	585 — 617
Rb_2CO_3	837		
CsCl	631	Fe_2Cl_6	306
$NaBrO_3$	381		

Niedrig gelegene Schmelzpunkte[2]).

Substanz	Schmelzpunkt
Salpetersäuremonohydrat, NO_3H . .	— 47°
Chloroform, $CHCl_3$	— 70°
Wasserfreies Chloral	— 75°

Schmelzwärme des Galliums[3]).

Substanzmenge	Temperatur	Erstarrungswärme	Schmelzpunkt
Gallium, 1 Gewichtstheil . .	13°	19,11	30°

1) Th. Carnelley und C. Williams, Chem. Soc. J. 1880, **37**, 125; Ann. Phys. Beibl. 1880, **4**, 446, 541.

2) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **14**, 442, 443; Jahresber. für Chemie f. 1878, 35.

3) Berthelot, Compt. rend. **86**, 786; Jahresber. für Chemie f. 1878, 72. Die Schmelzwärme wurde gefunden durch Einwerfen einiger Galliumkrystalle in überschmolzenes Gallium, wodurch das Metall rasch und vollständig krystallisirt.

Schmelzwärme des Palladiums[1]).

Substanzmenge	Temperatur	Gesammte Schmelzw.	Schmelzp.
Palladium, 1 Gewthl.	von 0⁰ bis Schmelzp.	— 146,1	1500⁰
		Schmelzwärme	
„ „	Schmelzpunkt	— 36,3	

Schmelzwärme des Platins[2]).

Substanzmenge	Temperatur	Gesammte Schmelzw.	Schmelzp.
Platin, 1 Gewthl.	17⁰ bis Schmelzp.	101,85	1775⁰
		Schmelzwärme	
„ „	bei 1779⁰	— 27,18	

Schmelzwärmen von Metallen[3]).

Metall	Schmelzpunkt am Quecksilber-Thermometer	Schmelzpunkt am Luft-Thermometer	Schmelzwärme von 1 Gewthl.
Zinn	235,0⁰	232,7⁰	— 14,25
Wismuth	270,5	266,8	12,64
Blei	334,0	326,2	5,37
Zink	433,3	415,3	28,13
Legirung $PbSnBi_3$ von d'Arcet	96	—	5,96
Legirung $PbSn_2Bi_2$	145	—	7,63
Quecksilber	—	—	2,84
Cadmium	328	320,7	13,66
Silber			21,07

1) J. Violle, Compt. rend. **87**, 983; Jahresber. für Chemie f. 1878, 72.

2) J. Violle, Compt. rend. **85**, 546; Jahresber. für Chemie f. 1877, 96.

3) Person, Compt. rend. 1846, **23**, 163; Ann. chim. phys. 1848, (3) **24**, 136, 157, 265, 276; Jahresber. für Chemie f. 1847 u. 1848, 72, 73, 77, 81.

Schmelzwärme des Jods[1]).

Substanzmenge	Schmelzwärme
Jod, 1 Gewichtstheil . .	— 11,71

Schmelzwärme des Jodmonochlorids[2]).

Substanzmenge	Temperatur	Schmelzwärme
JCl = 162,5	16,5⁰	— 2 300

Diese Schmelzwärme wurde nach dem Verfahren der Herstellung gleicher Endzustände (siehe S. 233) abgeleitet aus den Umsetzungswärmen

JCl (fest) bei 16,5⁰ + SO_2 (verd.) + $2 H_2O$
= HCl (verd.) + HJ (verd.) + H_2SO_4 (verd.) . . . + 41 350

JCl (überschmolzen) bei 16,5⁰ + SO_2 (verd.) + $2 H_2O$
= HCl (verd.) + HJ (verd.) + H_2SO_4 (verd.) . . . + 43 600

Schmelzwärme des Schwefels und Phosphors[3]).

Metalloid	Schmelzpunkt	1 Gewichtstheil
Schwefel	115⁰	— 9,4
Phosphor	44,2⁰	— 5,0

[1]) Favre und Silbermann, Compt. rend. 29, 450; Jahresber. für Chemie f. 1849, 27.

[2]) Berthelot, Compt. rend. 1880, 90, 842.

[3]) Person, Compt. rend. 1846, 23, 163; Ann. chim. phys. 1847, (3) 21, 318, 323, 324, 328, 333; Jahresber. für Chemie f. 1847 u. 1848, 79.

Schmelzwärme *) des Eises [1]).

Forscher	Substanzmenge	Schmelzwärme
Provostaye und Desains [2]) . . .	1 Gewichtstheil	— 79,01
Regnault [3])	„	79,15
Person [4])	„	80
J. Hess [5])	„	80,34
Bunsen [6])	„	80,03

*) Als Einheit ist bei Bunsen die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 0^0 und 100^0 vorausgesetzt, bei den übrigen Beobachtern die wahre specifische Wärme des Wassers bei etwa 10^0 oder 15^0 (A. Wüllner, Lehrb. d. Exp.-Phys. **3**, 1875, 545). Siehe auch Kapitel XX, S. 224.

Erstarrungswärme des Wassers [7]).

bei — $2{,}80^0$	77,85
„ — 6,62	75,94
vorausgesetzt, dass dieselbe [8])	
bei 0^0	79,15

Schmelzwärme des Schwefelsäuredihydrats [9]).

Substanzmenge	Temperatur	Schmelzwärme
H_2SO_4, H_2O	$11{,}5^0$	— 3680

1) Jahresber. für Chemie f. 1850, 56; f. 1870, 78.
2) Ann. chim. phys. 1843, (3) **8**, 18; Pogg. Ann. **62**, 41.
3) Ann. chim. phys. 1843, (3) **8**, 22, 27; Pogg. Ann. **62**, 44, 49.
4) Ann. chim. phys. 1850, (3) **30**, 81.
5) Mélanges physiques et chimiques tirés du Bulletin de l'Acad. de St. Petersbourg, **1**.
6) Pogg. Ann. 1870, **141**, 31.
7) O. Petersson, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1879, 1718.
8) Nach Regnault, siehe die nächstvorstehende Tabelle.
9) Berthelot, Compt. rend. 1874, **78**, 716; Jahresber. für Chemie f. 1874, 82. Siehe auch S. 234.

Schmelzwärmen und Schmelzpunkte von Säuren des Phosphors[1]).

Substanzmenge	Schmelzpunkt	Schmelzwärme
Orthophosphorsäure, H_3PO_4	38,6⁰	— 2520
Phosphorige Säure, H_3PO_3	70,1	7070
Unterphosphorsäure, H_3PO_2	17,4	2400

Schmelzwärme von Salzen[2]).

Salz	Schmelzpunkt	1 Gewichtstheil
Natriumnitrat[3])	310,5⁰	— 63,0
Kaliumnitrat[3])	339	47,4
Chlorcalcium, kryst., $CaCl_2, 6H_2O$[4])	28,5	40,7
Natriumphosphat, kryst., $Na_2HPO_4, 12H_2O$[4]) .	36,4	66,8

Schmelzwärmen des Natriumchromats[5]).

Substanzmenge	Temperatur	Schmelzwärme
$Na_2CrO_4, 10H_2O$	10,5⁰	— 12 320
"	23	13 400

Erstarrungswärme der Ameisensäure und Essigsäure[6]).

Substanz	Temperatur	1 Gewthl.	1 Molekül
CH_2O_2	7,5⁰	57,38	2639
$C_2H_4O_2$	16,5	43,66	2618

[1]) J. Thomsen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874, 996; Jahresber. für Chemie f. 1874, 115.
[2]) Person, Jahresber. für Chemie f. 1847 u. 1848, 73; f. 1849, 32.
[3]) Ann. chim. phys. 1847, (3) **21**, 329 bis 333.
[4]) Person, Ann. chim. phys. 1849, (3) **27**, 252, 257.
[5]) Berthelot, Compt. rend. **87**, 575; Jahresber. für Chemie f. 1878, 93.
[6]) O. Petersson, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1879, 1719.

Schmelzwärme des Glycerins[1]), des Chloralhydrats[2]), des Benzols nebst Substitutionsproducten[3]).

Verbindung	Formel	Schmelzwärme		Temperatur
		1 Gewthl.	1 Molekül	
Glycerin	$C_3H_8O_3$	—	— 3910	13⁰
Chloralhydrat	C_2HCl_3O, H_2O	— 33,2	— 5500	—
Benzol	C_6H_6	— 29,09	— 2268	—
Phenol	C_6H_5OH	— 24,93	— 2343	—
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	— 22,30	— 2742	—
Parabromtoluol	$C_6H_4BrCH_3$	— 20,15	— 3440	—
Paratoluidin	$C_6H_4NH_2CH_3$	— 35,78	— 3826	—

2. Verdampfungswärmen.

Die Verdampfungswärmen lassen sich ermitteln, indem man die Dämpfe in einem Schlangenrohr innerhalb der Calorimeterflüssigkeit sich condensiren lässt. Bringt man von der hierbei abgegebenen Wärmemenge die Wärmecapacität der gebildeten Flüssigkeit zwischen der Endtemperatur des Calorimeters und der Anfangstemperatur des Dampfes, der Siedetemperatur, in Abzug, so bleibt die durch die Condensation des Dampfes allein abgegebene und umgekehrt für die Verdampfung bei der Siedetemperatur aufzuwendende Wärmemenge. Für derartige Bestimmungen ist dem Siedegefäss und Schlangenrohr eine zweckmässige Einrichtung gegeben worden[4]). Zur Ermittelung der Verdampfungswärme kann man auch in einem Calorimeter eine bestimmte Flüssigkeitsmenge verdampfen und die dadurch dem Calorimeter entzogene Wärmemenge messen.

[1]) Berthelot, Compt. rend. 89, 120; Jahresber. für Chemie f. 1879, 95. Die Bestimmung geschah aus dem Unterschied der Wärmewirkungen beim Auflösen gleicher Gewichte einerseits von festem, gegen 17⁰ schmelzendem Glycerin von 13⁰ und andererseits von flüssigem, überschmolzenem Glycerin von 13⁰ (siehe S. 233).

[2]) Berthelot, Compt. rend. 85, 11; Jahresber. für Chemie f. 1877, 125.

[3]) O. Petersson und O. Widmann, Chem. Ztg. 1881, 5, 650, aus Journ. prakt. Chem. 24, 129.

[4]) Berthelot, Compt. rend. 1877, 85, 647, mit Abbildung.

Nach den gefundenen Beobachtungswerthen über die latente Wärme des Wasserdampfs[1]) wird die totale Verdampfungswärme des Wassers — λ ausgedrückt durch die Formel — $\lambda =$ — $(606{,}5 + 0{,}305\,t)$, d. h. ein Gewichtstheil gesättigter Dampf von t^0 enthält eine Wärmemenge von $\lambda = (606{,}5 + 0{,}305\,t)$ cal mehr als ein Gewichtstheil Wasser von 0^0. Zieht man von dieser totalen Wärme λ des Wasserdampfes von t^0 die Wärmemenge ab, welche 1 Gewichtstheil Wasser von t^0 mehr enthält als 1 Gewichtstheil Wasser von 0^0, nämlich $t\,c$ cal, so erhält man die Wärmemenge $L = [606{,}5 - (c - 0{,}305)\,t]$ cal, welche 1 Gewichtstheil Wasser von t^0 aufnimmt beim Uebergange in gesättigten Dampf von t^0, die eigentliche Verdampfungswärme bei t^0. Zur Berechnung von L sind für c, für die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 0^0 und t^0, die in der Tabelle auf S. 269 stehenden Werthe eingesetzt worden.

Verdampfungswärme des Wassers.

Temperatur des gesättigten Dampfes t^0	Dampfspannung P in mm	in atm	Verdampfungswärme von 1 Gewichtstheil totale $-\lambda = -(606{,}5 + 0{,}305\,t)$	eigentliche $-L = -[606{,}5 - (c - 0{,}305)\,t]$
0^0	4,60	0,006	— 606,5	— 606,5
10	9,16	0,012	609,5	599,5
20	17,39	0,023	612,6	592,6
30	31,55	0,042	615,7	585,7
40	54,91	0,072	618,7	578,7
50	91,98	0,121	621,7	571,6
60	148,79	0,196	624,8	564,7
70	233,09	0,306	627,8	557,6
80	354,64	0,466	630,9	550,6
90	525,45	0,691	633,9	543,5
100	760,00	1,000	637,0	536,5
110	1075,37	1,415	640,0	529,4
120	1491,28	1,962	643,1	522,3
130	2030,28	2,671	646,1	515,1
140	2717,63	3,576	649,2	508,0
150	3581,23	4,712	652,2	500,7
160	4651,62	6,120	655,3	493,6
170	5961,66	7,844	658,3	486,2
180	7546,39	9,929	661,4	479,0
190	9442,70	12,425	664,4	471,6
200	11688,96	15,380	667,5	464,3
210	14324,80	18,848	670,5	456,8
220	17390,36	22,882	673,6	449,4
230	20926,40	27,535	676,6	441,9

[1]) Regnault, Mémoires de l'académie 1847, 21, 635 bis 728, 748; Jahresber. für Chemie f. 1847 u. 1848, 87; f. 1863, 74.

Verdampfungswärmen bei der Siedetemperatur[1]).

Substanz	Formel	Molekulargewicht	1 Gewichtstheil	1 Molekül	Siedepunkt
Brom	Br_2	160	— 45,6	— 7296	58⁰ bei 760 mm
Wasser	H_2O	18	535,9	9646	100 „ 760
Phosphorchlorür	PCl_3	137,5	51,4	7068	78,5 „ 767
Zinnchlorid	$SnCl_4$	260	30,5	7930	112,5 „ 752
Schwefelkohlenstoff	CS_2	76	86,7	6589	46,2 „ 769
Methylalkohol	CH_4O	32	263,7	8438	65,8 „ 767
Alkohol	C_2H_6O	46	202,4	9310	77,9 „ 760
Aether	$(C_2H_5)_2O$	74	90,5	6697	34,9 „ 752
Methyljodid	CH_3J	142	46,1	6546	42,2 „ 752
Aethyljodid	C_2H_5J	156	46,9	7316	71,3 „ 760
Ameisensaures Methyl	$CH(CH_3)O_2$	60	117,1	7026	32,9 „ 752
Essigsaures Methyl	$C_2H_3(CH_3)O_2$	74	110,2	8155	55 „ 762
Ameisensaures Aethyl	$CH(C_2H_5)O_2$	74	105,3	7792	54,3 „ 762
Essigsaures Aethyl	$C_2H_3(C_2H_5)O_2$	88	92,7	8158	74,6 „ 762
Oxalsaures Aethyl	$C_2(C_2H_5)_2O_4$	148	72,7	10760	184,4 „ 779

[1]) Andrews, Pogg. Ann. 1848, **75**, 501 bis 517, aus Chem. Soc. J. Nr. **1**, S. 27; Jahresber. für Chemie f. 1847 u. 1848, 89.

Verdampfungswärmen bei der Siedetemperatur [1]).

Substanz	Formel	Molekulargewicht	1 Gewichtstheil	1 Molekül
Jod	J_2	254	— 23,95	— 6 083
Wasser	H_2O	18	535,77	9 644
Schweflige Säure	SO_2	64	94,56	6 052
Kohlenwasserstoff aus Amylalkohol	C_nH_{2n} Siedep. 200^0 bis 210^0	—	59,91	—
	C_nH_{2n} Siedep. 240^0 bis 260^0	—	59,71	—
Terpentinöl	$C_{10}H_{16}$	136	68,73	9 347
Holzgeist	CH_4O	32	263,86	8 446
Alkohol	C_2H_6O	46	208,92	9 610
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	88	121,37	10 681
Aethal	$C_{16}H_{34}O$	242	58,48	14 152
Aether	$(C_2H_5)_2O$	74	91,11	6 742
Essigsaures Aethyl	$C_2H_3(C_2H_5)O_2$	88	105,80	9 310
Buttersaures Methyl	$C_4H_7(CH_3)O_2$	102	87,33	8 908

[1]) J. A. Favre und Silbermann, Ann. chim. phys. (3) **37**, 465.

Substanz	Formel	Molekulargewicht	Totale Verdampfungswärmen[1]). Wärmeentwickelung bei der Verwandlung von Flüssigkeit von 0° in bei gewöhnlichem Luftdruck gesättigten Dampf. 1 Gewichtstheil	1 Molekül	Verdampfungswärme[2]) bei der Siedetemperatur 1 Molekül
Amylalkohol	$C_5 H_{12} O$	88	— 211,78	— 18 637	— 10 700
Terpentinöl	$C_{10} H_{16}$	136	139,15	18 924	9 400
Citronenöl	$C_{10} H_{16}$	136	160,49	21 827	9 500
Petrolen	—	—	194,87	—	—
Aethylchlorid	$C_2 H_5 Cl$	64,5	97,70	6 302	6 450
Aethyljodid	$C_2 H_5 J$	156	58,95	9 196	7 500
Brom	Br_2	160	50,95	8 152	7 200
Zinnchlorid	$Sn Cl_4$	260	46,84	12 178	7 600
Arsenchlorür	$As Cl_3$	181,5	69,74	12 659	8 400
Phosphorchlorür	$P Cl_3$	137,5	67,24	9 246	6 900
Essigäther	$C_2 H_3 (C_2 H_5) O_2$	88	154,49	13 596	10 900

[1]) Regnault, Mémoires de l'académie 1862, **26**, 913.

[2]) Die Zahlenwerthe sind aus Regnault's Bestimmungen berechnet von Berthelot, Méchanique chimique fondée sur la Thermochimie 1879, **1**, 418.

Totale Verdampfungswärmen[1]).

Substanz	Formel	Wärmeentwickelung — λ bei der Verwandlung von 1 Gewichtstheil Flüssigkeit von 0^0 in gesättigten Dampf von t^0; zu berechnen nach der Formel $\lambda = A + Bt + Ct^2$. A	B	C	Verdampfungswärme bei der Siedetemperatur 1 Molekül
Wasser	H_2O	606,5	+ 0,305	0	— 9650
Schwefelkohlenstoff	CS_2	90,0	+ 0,146	— 0,0004123	6400
Alkohol	C_2H_6O	siehe S. 248!			9800
Aether	$(C_2H_5)_2O$	94,0	+ 0,4500	— 0,0005555	6700
Benzol	C_6H_6	109,0	+ 0,2443	— 0,0001315	7200
Chloroform	$CHCl_3$	67,0	+ 0,1375	0	7300
Chlorkohlenstoff	CCl_4	52,0	+ 0,1463	— 0,000172	7200
Aceton (nicht ganz rein)	C_3H_6O	140,5	+ 0,3664	— 0,000516	7500

[1]) Regnault, Mémoires de l'académie 1862, **26**, 881.

Der Alkohol[1]) zeigte Unregelmässigkeiten, wie bei allen physikalischen Eigenschaften:

t	P mm	λ cal	Unterschiede
0^0	12,70	— 236,5	
10	24,23	244,4	7,9
20	44,46	252,0	7,6
30	78,52	258,0	6,0
40	133,69	262,0	4,0
50	219,90	264,0	2,0
60	350,21	265,0	1,0
70	541,15	265,2	0,2
80	812,91	265,2	0,0
90	1189,30	266,0	0,8
100	1697,55	267,3	1,3
110	2367,64	269,6	2,3
120	3231,73	272,5	2,9
130	4323,00	276,0	3,5
140	5674,59	280,5	4,5
150	7318,40	285,3	4,8

Für Terpentinöl { bei $t = 92,2^0$ oder $P = 198,59$ mm ist $\lambda = 109,402$ cal.
„ $t = 159,0^0$ „ $P = 758,29$ mm „ $\lambda = 139,549$ cal.

Verdampfungswärme des Siliciumchlorids und des Kieselsäureäthers[2]).

Substanz	Formel	Molekular-gewicht	1 Gewichts-theil	1 Molekül
Siliciumchlorid . . .	$Si Cl_4$	170	—	— 6350
Kieselsäureäther . . .	$Si(C_2H_5O)_4$	208	—	7000

1) Regnault, Mémoires de l'académie 1862, **26**, 819.
2) Ogier.

Verdampfungswärme des Borchlorids [1]).

Formel	Molekulargewicht	1 Gewichtstheil	1 Molekül
$BoCl_3$	117,5	—	— 4500

Verdampfungswärme des Cyanchlorids [2]).

Formel	Molekulargewicht	1 Gewthl.	1 Molekül
C N Cl	61,5	—	— 8800

Verdampfungswärme des Schwefels, Quecksilbers, Jods [3]).

S_2 (flüssig) = 64 Gewichtstheile bei dem Druck von 1 atm	— 4 600
Hg (flüssig) = 200 „ „ „ „ „ 1 atm	15 500
J_2 (flüssig) = 254 „	6 080

Verdampfungswärme des Schwefelsäureanhydrids gegen 18° [4]).

Vorgang	Wärmeentwickelung
SO_3 (Gas) + H_2O + Wasser = H_2SO_4 (verd.) . . .	+ 49 200
SO_3 (fest) + H_2O + Wasser = H_2SO_4 (verd.) . . .	37 400
Daher Verdampfungswärme von SO_3	— 11 800

Verdampfungswärme der Untersalpetersäure, des Salpetersäureanhydrids und Salpetersäurehydrats [5]).

Substanz	Formel	Molekulargew.	1 Gewthl.	1 Molekül
Untersalpetersäure . .	NO_2	46	—	— 4 300
Salpetersäureanhydrid	N_2O_5	108	—	4 800
Salpetersäurehydrat . .	NO_3H	63	—	7 250

1) Berthelot. 2) Berthelot, Jahresber. für Chemie f. 1871, 79.
3) Favre und Silbermann, bezüglich des Jods: Ann. chim. phys. 1853, (3) 37, 469; Jahresber. für Chemie f. 1849, 27; f. 1853, 79. 4) Berthelot, Compt. rend. 1880, 90, 1511. 5) Berthelot.

Verdampfungswärme der Essigsäure und des Essigsäureanhydrids; der Ameisensäure und ihres Methyl- und Aethyläthers.

Substanz	Formel	Molekulargew.	1 Gewthl.	1 Molekül
Essigsäure[1]	$C_2H_4O_2$	60	—	— 7250
Essigsäureanhydrid[1] . . .	$(C_2H_3O)_2O$	102	—	6700
Ameisensäure[2]	CH_2O_2	46	—	4770
Ameisensäuremethyläther[2]	$CH(CH_3)O_2$	60	—	6910
Ameisensäureäthyläther[2] .	$CH(C_2H_5)O_2$	74	—	7430

Verdampfungswärme des Amylens[3]) und Diamylens[4]).

Substanzmenge	Temperatur	Verdampfungswärme	Siedepunkt
Amylen, C_5H_{10} . . .	bei 12,5° im Luftstrom	— 5250	—
Diamylen, $C_{10}H_{20}$. .	—	6910	155°

Verdampfungswärmen[5])
der vom Aethylen und vom Amylen sich ableitenden Wasserstoffsäuren-Aether.

Substanz	Formel	Molekulargew.	Verdampfungswärme
Aethylenbromid . . .	$C_2H_4Br_2$	188	— 8230
Aethylbromid	C_2H_5Br	109	6720
Amylchlorid	$C_5H_{10}HCl$	106,5	6000
Amylbromid	$C_5H_{10}HBr$	151	7300
Amyljodid	$C_5H_{10}HJ$	198	9400

[1]) Berthelot.
[2]) Ogier, Compt. rend. 1881, 92, 672 bis 674.
[3]) Berthelot, Compt. rend. 82, 124; Jahresber. für Chemie f. 1876, 92.
[4]) Berthelot, Compt. rend. 89, 120; Jahresber. für Chemie f. 1879, 116.
[5]) Berthelot, Compt. rend. 88, 52; Jahresber. für Chemie f. 1879, 116.

Verdampfungswärme des Aldehyds[1]).

Substanzmenge	Temperatur	Verdampfungswärme
C_2H_4O	gewöhnliche	— 6 000

Verdampfungswärme des Chorals und Chloralhydrats[2]).

Substanz	Formel	Molekulargew.	Verdampfungswärme
Chloralanhydrid	C_2HCl_3O	147,5	— 7 980
Chloralhydrat	C_2HCl_3O, H_2O	165,5	21 900

XXII. Specifische Wärmen.

Die Wärmecapacität der Körper wird gemessen, indem man eine gewisse Menge derselben von bestimmter Temperatur in einem Gefässe innerhalb der Calorimeterflüssigkeit sich abkühlen lässt. Die bei der Abkühlung auf die Endtemperatur des Calorimeters abgegebene Wärmemenge giebt die Wärmecapacität der angewandten Substanzmenge zwischen der Endtemperatur und ihrer Anfangstemperatur. Flüssigkeiten werden hierbei zweckmässig in ein dünnwandiges Platingefäss mit eingesenktem Thermometer gebracht. Selbstverständlich ist die Wärmeabgabe von Seiten des Gefässes und Thermometers in Abrechnung zu bringen.

Ferner giebt die durch einen erwärmten Körper geschmolzene Eismenge einen Maassstab für die Wärmecapacität zwischen seiner Anfangstemperatur und 0^0 (vgl. S. 230).

Ausserdem lassen sich die Wärmecapacitäten verschiedener Körper dadurch mit einander vergleichen, dass man die Abkühlungs-

[1]) Berthelot, Compt. rend. **82**, 121; Jahresber. für Chemie f. 1876, 95.
[2]) Berthelot, Compt. rend. **85**, 11, 12; Jahresber. für Chemie f. 1877, 125.

geschwindigkeiten in einer Umgebung von constanter Temperatur beobachtet.

Auch lässt sich die Wärmecapacität eines Körpers ermitteln, indem man bestimmte Mengen desselben von verschiedener Temperatur in gleiche Endzustände überführt. Der Unterschied der Wärmeentwickelung durch die nämliche Menge giebt die Wärmecapacität derselben zwischen den betreffenden Temperaturen. Es entspricht dieses Verfahren der S. 234 näher erläuterten Bestimmung von Schmelzwärmen.

So wurde die Wärmecapacität des flüssigen Glycerins abgeleitet[1]) aus den Wärmewirkungen beim Auflösen bestimmter Mengen, welche auf verschiedene Temperaturen erwärmt waren. Ist das Glycerin in einer Glasröhre auf eine durch ein eingelassenes Thermometer bestimmte Temperatur $t_1{}^0$ erwärmt, und man zerbricht sodann die Röhre innerhalb des Calorimeters, damit die Lösung sich in kurzer Zeit vollziehe, so wird jede Correction überflüssig. War die Endtemperatur des Calorimeters $t_2{}^0$, so setzt sich die an das Calorimeter abgegebene Wärme aus 4 Summanden zusammen, nämlich aus der vom Glycerin, aus der von der Glasröhre und aus der vom Thermometer von $t_2{}^0$ bis $t_1{}^0$ abgegebenen Wärme und aus der Lösungswärme des Glycerins in Wasser. Geht man bei den verschiedenen Versuchen von verschiedenen Anfangstemperaturen aus, so ergiebt sich auf diese Weise die Wärmecapacität zwischen den verschiedenen Anfangstemperaturen.

Ein besonderes Verfahren zur Bestimmung der Wärmecapacität von Flüssigkeiten[2]) beruht auf folgendem Princip. Taucht man in zwei gleiche Calorimeter, die mit gleichen Gewichten verschiedener Flüssigkeiten gefüllt sind, je eine Drahtspirale von gleichem Leitungswiderstande und leitet dann durch beide einen und denselben elektrischen Strom, so sind die dadurch hervorgebrachten Wärmemengen gleich gross und daher die Temperaturerhöhungen den Wärmecapacitäten umgekehrt proportional. Man vermeidet den aus der ungleichen Aenderung der Leitungsfähigkeit der Metalle beim ungleichen Ansteigen der Temperatur in beiden Calorimetern entspringenden Fehler, welcher grösser ist als die übrigen unvermeidlichen Fehler der Methode, indem man gemäss dem durch einen vorläufigen Versuch bestimmten angenäherten Werth der Wärmecapacität der zu untersuchenden Flüssigkeit die Menge der letzteren so gross wählt, dass ihr Wasserwerth ebensoviel beträgt wie der des Wassers im anderen Calorimeter. Dadurch werden auch die Wärmeverluste an die Umgebung nahe gleich. Auch durch die Vertauschung der Calorimeter und Berechnung des Mittels lässt sich noch grössere Genauigkeit erzielen.

[1]) Berthelot, Compt. rend. **89**, 121; Jahresber. für Chemie f. 1879, 95.

[2]) L. Pfaundler, Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) **59**, 145; Jahresber. für Chemie f. 1869, 98.

Dieses Verfahren ist auch mit der Abänderung angewandt worden[1]), dass nur mit einem Calorimeter und einer Spirale gearbeitet und ersteres nach einander mit der zu untersuchenden Flüssigkeit und reinem Wasser gefüllt und durch den Strom erwärmt wurde. Letzterer wurde jedesmal unterbrochen, sobald in einem miteingeschalteten Wasservoltameter die Entwickelung eines nämlichen Volums Gas beobachtet wurde, wodurch die Gleichheit der jedesmaligen Wärmezufuhr erreicht war.

1. Specifische Wärme starrer Körper.

Die specifischen Wärmen der Elemente im starren Zustande sind bereits im Kapitel X, S. 94 bis 98, aufgeführt worden. Nachstehend sind einige ausführlichere Angaben zugesetzt.

Specifische Wärme des Galliums[2]).

Temperatur	Specifische Wärme		Schmelzpunkt
	fest	flüssig	
119^0 bis 13^0	—	0,0802	30^0
106^0 bis $12{,}5^0$	—		
23^0 bis 12^0	0,079	—	—

Specifische Wärme des Palladiums[3]).

Temperatur	Specifische Wärme
Zwischen 0^0 und t^0	$C_0t = 0{,}0582 + 0{,}000010\,t$
bei t^0	$Vt = 0{,}0582 + 0{,}000020\,t$
„ 0^0	$V_0 = 0{,}0582$
„ 500^0	$V_{500} = 0{,}0682$
„ 1000^0	$V_{1000} = 0{,}0782$
bei 1300^0	$V_{1300} = 0{,}0842$
	Wärmecapacität
von 0^0 bis Schmelzpunkt (1500^0)	109,8

1) E. Lecher, Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 76, 937; Jahresber. für Chemie f. 1878, 72.

2) Berthelot, Compt. rend. 86, 786; Jahresber. für Chemie f. 1878, 71.

3) J. Violle, Compt. rend. 87, 981; Jahresber. für Chemie f. 1878, 72.

Specifische Wärme des Platins[1]).

Temperatur	Specifische Wärme
Zwischen 0^0 und 1000^0	$C = 0{,}0377$
„ 0^0 „ 1177^0	$C = 0{,}0388$
„ 0^0 „ t^0 bis 1200^0	$C_0^t = 0{,}0317 + 0{,}000006t$
bei t^0, von 0^0 bis 1200^0	$V^t = 0{,}0317 + 0{,}000012t$
	Wärmecapacität
Von 15^0 bis Schmelzpunkt	74,73

Specifische Wärme des Iridiums[2]).

Temperatur	Specifische Wärme
Zwischen 0^0 und 1400^0	$C_0^t = 0{,}0317 + 0{,}000006t$

Specifische Wärme des Goldes[3]).

Temperatur	Specifische Wärme
Zwischen 0^0 und 100^0	0,03244[4])
bei 600^0	fast dieselbe
„ 900^0	0,0345
„ 1020^0	0,0352

[1]) J. Violle, Compt. rend. **85**, 543; Jahresber. für Chemie f. 1877, 95.
[2]) J. Violle, Compt. rend. **89**, 702; Jahresber. für Chemie f. 1879, 93.
[3]) J. Violle, Compt. rend. **89**, 703; Jahresber. für Chemie f. 1879, 93.
[4]) Regnault, Ann. chim. phys. 1840, **73**, 47, 63.

Specifische Wärme des Eises[1]).

Forscher	Specifische Wärme
Person	0,502
"	0,48
J. Hess	0,533

Wärmecapacität starrer Verbindungen[2]).

Formel	Atomgew.		Specifische Wärme	Forscher	Atomwärme
Legirungen, die erst weit oberhalb 100⁰ schmelzen:					
BiSn	328	—	0,0400	R	13,1
$BiSn_2$	446	—	0,0450	R	20,1
$BiSn_2Sb$	568	—	0,0462	R	26,2
$BiSn_2SbZn_2$	698,4	—	0,0566	R	39,5
PbSb	329	—	0,0388	R	12,8
PbSn	325	—	0,0407	R	13,2
$PbSn_2$	443	—	0,0451	R	20,0
Arsen- und Schwefelmetalle.					
$CoAs_2$[3])	208,8	Speiskobalt	0,0920	N	19,2
Ag_2S	248	geschmolzen	0,0746	R	18,5

1) Jahresber. für Chemie f. 1850, 56.

2) In einer Zusammenstellung von H. Kopp, Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl. 3, 292 (180 Seiten); Jahresber. für Chemie f. 1864, 50. — R = Regnault; N = Neumann; Kp = H. Kopp; DP = Dulong und Petit; Pr = Person; A = Alluard; Pp = Pape. Es finden sich die Untersuchungen von Regnault, Ann. chim. phys. 1840, **73**, 5 bis 72; 1841, (3) **1**, 129 bis 207; 1843, (3) **9**, 322 bis 349; 1849, (3) **26**, 261 bis 278; 1853, (3) **38**, 129 bis 131; 1856, (3) **46**, 257 bis 301; 1861, (3) **63**, 5 bis 38.

3) Da der Fundort des untersuchten Minerals nicht angegeben, ist die Formel und das Atomgewicht nicht sicher. Für das Kobalt vicarirende Metalle können aber nur wenig Einfluss auf das Atomgewicht und das Product haben.

Formel	Atomgew.		Specifische Wärme	Forscher	Atomwärme
$CoAsS$	166	Kobaltglanz	0,1070	N	17,8
Cu_2S	158,8	geschmolzen	0,1212	R	19,2
		Kupferglanz	0,120	Kp	19,1
$FeAsS$	163	Arsenikkies	0,1012	N	16,5
AsS	107	käufliches	0,1111	N	11,9
CoS	90,8	geschmolzen	0,1251	R	11,4
$Cu^{1}/_{2}Fe^{1}/_{2}S$	91,7	Kupferkies	0,1289	N	11,8
		„	0,131	Kp	12,1
FeS	88	geschmolzen	0,1357	R	11,9
HgS	232	Zinnober	0,052	N	12,1
		„	0,0512	R	11,9
		„	0,0517	Kp	12,0
NiS	90,8	geschmolzen	0,1281	R	11,6
PbS	239	Bleiglanz	0,053	N	12,7
		„	0,0509	R	12,2
		„	0,0490	Kp	11,7
SnS	150	geschmolzen	0,0837	R	12,6
ZnS	97,2	Zinkblende	0,1145	N	11,1
		„	0,1230	R	12,0
		„	0,120	Kp	11,7
Fe_7S_8	648	Magnetkies	0,1533	N	99,3
		„	0,1602	R	103,8
As_2S_3	246	natürliches	0,1132	N	27,8
Bi_2S_3	516	künstliches	0,0600	R	31,0
Sb_2S_3	340	natürliches	0,0907	N	30,8
		künstliches	0,0840	R	28,6
FeS_2	120	Strahlkies	0,1332	N	16,0
		Schwefelkies	0,1275	N	15,3
		„	0,1301	R	15,6
		„	0,126	Kp	15,1
MoS_2	160	natürliches	0,1067	N	17,1
		„	0,1233	R	19,7
SnS_2	182	Musivgold	0,1193	R	21,7

Chlor-, Brom-, Jod-, Fluorverbindungen.

Formel	Atomgew.		Specifische Wärme	Forscher	Atomwärme
$AgCl$	143,5	geschmolzen	0,0911	R	13,1
$CuCl$	98,9	"	0,1383	R	13,7
$HgCl$	235,5	sublimirt	0,0521	R	12,3
KCl	74,6	geschmolzen	0,1730	R	12,9
		"	0,171	Kp	12,8
$LiCl$	42,5	"	0,2821	R	12,0
$NaCl$	58,5	"	0,2140	R	12,5
		"	0,213	Kp	12,5
		Steinsalz	0,219	Kp	12,8
$RbCl$	120,9	geschmolzen	0,112	Kp	13,5
NH_4Cl	53,5	krystallisirt	0,373	Kp	20,0
$BaCl_2$	208	geschmolzen	0,0896	R	18,6
		"	0,0902	Kp	18,8
$CaCl_2$	111	"	0,1642	R	18,2
$HgCl_2$	271	sublimirt	0,0689	R	18,7
		krystallisirt	0,0640	Kp	17,3
$MgCl_2$	95	geschmolzen	0,1946	R	18,5
		"	0,191	Kp	18,2
$MnCl_2$	126	"	0,1425	R	18,0
$PbCl_2$	278	"	0,0664	R	18,5
$SnCl_2$	189	"	0,1016	R	19,2
$SrCl_2$	158,6	"	0,1199	R	19,0
$ZnCl_2$	136,2	"	0,1362	R	18,6
$BaCl_2, 2H_2O$	244	krystallisirt	0,171	Kp	41,7
$CaCl_2, 6H_2O$	219	zwischen -21^0 und 0^0	0,345	Pr	75,6
ZnK_2Cl_4	285,4	krystallisirt	0,152	Kp	43,4
PtK_2Cl_6	488,6	"	0,113	Kp	55,2
SnK_2Cl_6	409,2	"	0,133	Kp	54,4
Cr_2Cl_6	317,4	"	0,143	Kp	45,4
$AgBr$	188	geschmolzen	0,0739	R	13,9
KBr	119,1	"	0,1132	R	13,5
$NaBr$	103	geschmolzen[1]	0,1384	R	14,3

[1]) Das Präparat enthielt kohlensaures Natron.

Formel	Atomgew.		Specifische Wärme	Forscher	Atomwärme
$PbBr_2$	367	geschmolzen	0,0533	R	19,6
AgJ	235	„	0,0616	R	14,5
CuJ	190,4	„	0,0687	R	13,1
HgJ	327	pulverig	0,0395	R	12,9
KJ	166,1	geschmolzen	0,0819	R	13,6
NaJ	150	„	0,0868	R	13,0
HgJ_2	454	„	0,0420	R	19,1
PbJ_2	461	„	0,0427	R	19,7
$CaFl_2$	78	Flussspath	0,2082	N	16,2
		„	0,2149	R	16,8
		„	0,209	Kp	16,3
$AlNa_3Fl_6$	210,4	Kryolith	0,238	Kp	50,1

Oxyde.

Formel	Atomgew.		Specifische Wärme	Forscher	Atomwärme
Cu_2O	142,8	Rothkupfererz	0,1073	N	15,3
		„	0,111	Kp	15,9
H_2O	18	Eis [1]), zwischen -21^0 u. -2^0	0,480	Pr	8,6
		„ „ -78^0 u. 0^0	0,474	R	8,5
CuO	79,4	—	0,137	N	10,9
		—	0,1420	R	11,3
		—	0,128	Kp	10,2
HgO	216	käufliches	0,049	N	10,6
		krystallisches	0,0518	R	11,2
		„	0,0530	Kp	11,4
MgO	40	—	0,276	N	11,0
		—	0,2439	R	9,8
MnO	71	—	0,1570	R	11,1
NiO	74,8	schwächer geglüht	0,1623	R	12,1
		stark geglüht	0,1588	R	11,9

[1]) E. Desains fand die specifische Wärme des Eises zwischen -20^0 und $0^0 = 0,513$, Person zwischen -20^0 und $0^0 = 0,504$, Hess zwischen -14^0 und $0^0 = 0,533$. Person ist der Ansicht, dass das Eis schon etwas unter seinem Schmelzpunkt, zwischen -2^0 und 0^0, Schmelzwärme binde.

Formel	Atomgew.		Specifische Wärme	Forscher	Atomwärme
PbO	223	geschmolzen	0,0509	R	11,4
		krystallisirt, pulverig	0,0512	R	11,4
		„ „	0,0553	Kp	12,3
ZnO	81,2	—	0,132	N	10,7
		—	0,1248	R	10,1
MgO, H_2O	58	Brucit	0,312	Kp	18,1
Fe_3O_4	232	Magneteisenstein	0,1641	N	38,1
		„	0,1678	R	38,9
		„	0,156	Kp	36,2
$MgAl_2O_4$	142,8	Spinell	0,194	Kp	27,7
$Mg^1/_2 Fe^1/_2 Cr^3/_2 Al^1/_2 O_4$	196	Chromeisenstein	0,159	Kp	31,2
Al_2O_3	102,8	Sapphir	0,1972	N	20,3
		„	0,2173	R	22,3
As_2O_3	198	undurchsichtig	0,1279	R	25,3
B_2O_3	69,8	geschmolzen	0,2374	R	16,6
Bi_2O_3	468	—	0,0605	R	28,3
Cr_2O_3	152,4	—	0,196	N	29,9
		—	0,1796	R	27,4
		krystallisch	0,177	Kp	27,0
Fe_2O_3	160	künstlich, schwach geglüht	0,1757	R	28,1
		„ stark „	0,1681	R	26
		Eisenglanz	0,1692	N	27
		„	0,1670	R	26
		„	0,154	Kp	25
U_2O_3 [1]	360	schwarzes Uranoxyd	0,062	R	—
$Fe^5/_4 Ti^3/_4 O_3$	155,5	Iserin	0,1762	N	27,4
		„	0,177	Kp	27,5
Sb_2O_3	292	geschmolzen	0,0901	R	26,3
Mn_2O_3, H_2O	176	Manganit	0,176	Kp	31,0
MnO_2	87	Pyrolusit	0,159	Kp	13,8

[1] Dieser Formel für das schwarze Uranoxyd liegt das Atomgewicht des Uranmetalls = 180 zu Grunde. Es wird sonach für U = 180 die Molekularwärme von U_2O_3 = 25,3 nahe übereinstimmend mit denjenigen von Fe_2O_3, Cr_2O_3, As_2O_3, Sb_2O_3 und Bi_2O_3. Lothar Meyer, Ann. d. Chem. u. Pharm. 1870, Suppl. 7, 363.

Formel	Atomgew.		Specifische Wärme	Forscher	Atomwärme
SiO_2	60	Quarz	0,1883	N	11,3
		„	0,1913	R	11,5
		„	0,186	Kp	11,2
$Si^{1}/_{2}Zr^{1}/_{2}O_2$	90,8	Zirkon	0,1456	R	13,2
		„	0,132	Kp	12,0
SnO_2	150	Zinnstein	0,0931	N	14,0
		„	0,0933	R	14,0
		„	0,0894	Kp	13,4
TiO_2	82	künstlich	0,1716	R	14,1
		Rutil	0,1724	N	14,1
		„	0,1703	R	14,0
		„	0,157	Kp	12,9
		Brookit	0,161	Kp	13,2
MoO_3	144	geschmolzen	0,1324	R	19,1
		pulverig	0,154?	Kp	22,2
WO_3	232	„	0,0798	R	18,5
		„	0,0894?	Kp	20,7

Kohlensaure und kieselsaure Salze.

Formel	Atomgew.		Specifische Wärme	Forscher	Atomwärme
K_2CO_3	138,2	geschmolzen	0,2162	R	29,9
		„	0,206	Kp	28,5
Na_2CO_2	106	„	0,2728	R	28,9
		„	0,246	Kp	26,1
Rb_2CO_3	230,8	„	0,123	Kp	28,4
$BaCO_3$	197	Witherit	0,1078	N	21,2
		„	0,1104	R	21,7
$CaCO_3$	100	Kalkspath	0,2046	N	20,5
		„	0,2086	R	20,9
		„	0,206	Kp	20,6
		Arragonit	0,2018	N	20,2
		„	0,2085	R	20,9
		„	0,203	Kp	20,3
$Ca^{1}/_{2}Mg^{1}/_{2}CO_3$	92	Bitterspath	0,2161	N	19,9
		„	0,2179	R	20,0
		„	0,206	Kp	19,0

Formel	Atomgew.		Specifische Wärme	Forscher	Atomwärme
$FeCO_3$ [1]	116	Eisenspath	0,182	N	21,1
		„	0,1934	R	22,4
$Fe^{8/11}Mn^{2/11}Mg^{1/11}CO_3$	112,9	„	0,166	Kp	18,7
$Mg^{7/9}Fe^{2/9}CO_3$	91,1	Magnesitspath	0,227	N	20,7
$PbCO_3$ [2]	267	Weissbleierz	0,0814	N	21,7
		„	0,0791	Kp	21,1
$SrCO_3$	147,6	Strontianit	0,1445	N	21,3
		künstlich dargestellt	0,1448	R	21,4
$CaSiO_3$	116	Wollastonit	0,178	Kp	20,7
$Ca^{1/2}Mg^{1/2}SiO_3$	108	Diopsid aus Tyrol	0,1906	N	20,6
		„ „ „	0,186	Kp	20,1
$CuSiO_3, H_2O$	157,4	Dioptas	0,182	Kp	28,7
$Mg^{20/11}Fe^{2/11}SiO_4$	145,8	Olivin	0,189	Kp	27,6
		Chrysolith	0,189	Kp	27,6
		„ , woher?	0,2056	N	30,0
$Al_2K_2Si_6O_{16}$	557	Adular	0,1861	N	103,7
		Orthoklas	0,1911	N	106,4
		„	0,183	Kp	101,9
$Al_2Na_2Si_6O_{16}$	524,8	Albit	0,1961	N	102,9
		„	0,190	Kp	99,7

Bor-, molybdän-, wolfram-, chrom-, schwefel- und unterschwefligsaure Salze.

KBO_2	82	geschmolzen	0,2048	R	16,8
$NaBO_2$	65,9	„	0,2571	R	16,9
PbB_2O_4	292,8	„	0,0905	R	26,5
PbB_4O_7	362,6	„	0,1141	R	41,4
$K_2B_4O_7$	233,8	„	0,2198	R	51,4

[1]) Die untersuchten Mineralien enthielten ohne Zweifel einen Theil des Eisens durch Metalle von niedrigerem Atomgewicht vertreten; das oben für die Verbindung angenommene Atomgewicht und die Producte sind etwas zu gross.

[2]) Für durch Fällung dargestelltes, noch wasserhaltiges kohlensaures Bleioxyd fand Regnault die specifische Wärme = 0,0860.

Formel	Atomgew.		Specifische Wärme	Forscher	Atomwärme
$Na_2B_4O_7$	201,6	geschmolzen	0,2382	R	48,0
		„	0,229	Kp	46,2
$Na_2B_4O_7, 10 H_2O$	381,6	krystallisirter Borax	0,385	Kp	146,9
$PbMoO_4$	367	Gelbbleierz	0,0827	Kp	30,4
$CaWO_4$	288	Scheelit	0,0967	Kp	27,9
$Fe^{2}/_{5}Mn^{3}/_{5}WO_4$ [1]	303,4	Wolfram	0,0930	Kp	28,2
		„	0,0978	R	29,7
$PbCrO_4$	323,2	geschmolzen	0,0900	Kp	29,0
K_2CrO_4	194,4	—	0,1851	R	36,0
		krystallisirt	0,189	Kp	36,7
$K_2Cr_2O_7$	294,6	„	0,1894	R	55,8
		„	0,186	Kp	54,8
$KHSO_4$	136,1	„	0,244	Kp	33,2
K_2SO_4	174,2	geschmolzen	0,1901	R	33,1
		krystallisirt	0,196	Kp	34,1
Na_2SO_4	142	geschmolzen	0,2312	R	32,8
		krystallisirt	0,227	Kp	32,2
$N_2H_8SO_4$	132	„	0,350	Kp	46,2
$BaSO_4$	133	Schwerspath	0,1088	N	25,4
		„	0,1128	R	26,3
		„	0,108	Kp	25,2
$CaSO_4$	136	geglühter Gyps	0,1966	R	26,7
		Anhydrit	0,1854	N	25,2
		„	0,178	Kp	24,2
$CuSO_4$	159,4	feste Stücke	0,184	Pp	29,3
$MgSO_4$	120	entwässertes Bittersalz	0,2216	R	26,6
		feste Stücke	0,225	Pp	27,0
$MnSO_4$	151	„ „	0,182	Pp	27,5
$PbSO_4$	303	künstlich dargestellt	0,0872	R	26,4
		Bleivitriol	0,0848	N	25,7
		„	0,0827	Kp	25,1

[1] Für den von Regnault untersuchten Wolfram ist der Fundort nicht angegeben und die Zusammensetzung ungewiss. Der Wechsel des Verhältnisses, in welchem Eisen und Mangan in diesem Mineral enthalten sind, ändert indessen nur wenig an dem Atomgewicht.

Formel	Atomgew.		Specifische Wärme	Forscher	Atomwärme
$SrSO_4$	183,6	künstlich dargestellt	0,1428	R	26,2
		Cölestin	0,1356	N	24,9
		"	0,135	Kp	24,8
$ZnSO_4$	161,2	grobpulverig	0,174	Pp	28,0
$CuSO_4, H_2O$	177,4	pulverförmig	0,202	Pp	35,8
$MgSO_4, H_2O$	138	grobpulverig	0,264	Pp	36,4
$ZnSO_4, 2H_2O$	179,2	feste Stücke	0,202	Pp	36,2
$CaSO_4, 2H_2O$	172	Gyps	0,2728	N	46,9
		"	0,259	Kp	44,6
$CuSO_4, 2H_2O$	195,4	pulverförmig	0,212	Pp	41,4
$ZnSO_4, 2H_2O$	197,2	feste Stücke	0,224	Pp	44,2
$FeSO_4, 3H_2O$	206	" "	0,247	Pp	50,9
$CuSO_4, 5H_2O$	249,4	krystallisirt	0,285	Kp	71,1
		"	0,316	Pp	78,8
$MnSO_4, 5H_2O$	241	"	0,323	Kp	77,8
		"	0,338	Pp	81,5
$NiSO_4, 6H_2O$	262,8	"	0,313	Kp	82,3
$CoSO_4, 7H_2O$	380,8	"	0,343	Kp	96,4
$FeSO_4, 7H_2O$	278	"	0,346	Kp	96,2
		"	0,356	Pp	99,0
$MgSO_4, 7H_2O$	246	"	0,362	Kp	89,1
		"	0,407	Pp	100,1
$ZnSO_4, 7H_2O$	287,2	"	0,347	Pp	99,7
		"	0,328	Pp	94,2
$MgK_2S_2O_8, 6H_2O$	402,2	"	0,264	Kp	106,2
$NiK_2S_2O_8, 6H_2O$	437	"	0,245	Kp	107,1
$ZnK_2S_2O_8, 6H_2O$	443,4	"	0,270	Kp	119,7
$Al_2K_2S_4O_{16}, 24H_2O$	949	krystallisirter Alaun	0,371	Kp	352,1
$Cr_2K_2S_2O_{16}, 24H_2O$	998,6	" Chromalaun	0,324	Kp	323,6
$Na_2S_2O_3$	158	feste Stücke	0,221	Pp	34,9
$K_2S_2O_3$	190,2	" "	0,197	Pp	37,5

Arsen-, phosphor-, pyrophosphor-, metaphosphor-, salpeter-, chlor-, überchlor- und übermangansaure Salze.

Formel	Atomgew.		Specifische Wärme	Forscher	Atomwärme
$KAsO_3$	162,1	geschmolzen	0,1563	R	25,3
KH_2AsO_4	180,1	krystallisirt	0,175	Kp	31,5
$Pb_3As_2O_8$	899	geschmolzen	0,0728	R	65,4
Ag_3PO_4	419	pulverförmig	0,0896?	Kp	37,5
KH_2PO_4	136,1	krystallisirt	0,208	Kp	28,3
$Na_2HPO_4, 12H_2O$	358	zwischen -21^0 und 2^0[1]	0,408	Pr	146,1
$Pb_3P_2O_8$	811	—	0,0798	R	64,7
$K_4P_2O_7$	330,4	geschmolzen	0,1910	R	63,1
$Na_4P_2O_7$	266	„	0,2283	R	60,7
$Pb_2P_2O_7$	588	„	0,0821	R	48,3
$NaPO_3$	102	„	0,217	Kp	22,1
CaP_2O_6	198	„	0,1992	R	39,4
$AgNO_3$	170	„	0,1435	R	24,4
KNO_3	101,1	„	0,2388	R	24,1
		„	0,227	Kp	22,9
		krystallisirt	0,232	Kp	23,5
$K^1/_2Na^1/_2NO_3$	93	geschmolzen[2]	0,235	Pr	21,9
$NaNO_3$	85	„	0,2782	R	23,6
		„	0,256	Kp	21,8
		krystallisirt	0,257	Kp	21,8
$N_2H_4O_3$	80	„	0,455	Kp	36,4
BaN_2O_6	261	„	0,1523	R	39,8
		„	0,145	Kp	37,9

[1] Die Bestimmung der specifischen Wärme gilt für krystallisirtes Salz. Für das geschmolzene und wieder erstarrte Salz fand Person die specifische Wärme innerhalb derselben Temperaturgrenzen bedeutend grösser, = 0,68 bis 0,78; aber die durch Erstarrenlassen des geschmolzenen Salzes erhaltene Masse verändert sich allmählich (wird wieder zu krystallisirtem Salz) unter Volumvergrösserung, welche namentlich dann beträchtlich ist, wenn man das geschmolzene Salz sehr rasch erstarren liess.

[2] Durch Zusammenschmelzen äquivalenter Gewichtsmengen salpetersauren Kalis und salpetersauren Natrons als eine Masse von constantem Schmelzpunkt (219,8^0) erhalten.

Formel	Atomgew.		Specifische Wärme	Forscher	Atomwärme
PbN_2O_8	331	krystallisirt	0,110	Kp	36,4
SrN_2O_6	211,6	„	0,181	Kp	38,3
$KClO_3$	122,6	geschmolzen	0,2096	R	25,7
		krystallisirt	0,194	Kp	23,8
$BaCl_2O_6, H_2O$	322	„	0,157	Kp	50,6
$KClO_4$	138,6	„	0,190	Kp	26,3
$KMnO_4$	158,1	„	0,179	Kp	28,3

Sogenannte organische Verbindungen.

Formel	Atomgew.		Specifische Wärme	Forscher	Atomwärme
HgC_2N_2	252	krystallisirt. Cyanquecksilber	0,100	Kp	25,2
$ZnK_2C_4N_4$	247,4	„ Cyanzinkkalium	0,241	Kp	59,6
$FeK_3C_6N_6$	329,3	„ Ferridcyankalium	0,233	Kp	76,7
$FeK_4C_6N_6, 3H_2O$	422,4	„ Ferrocyankalium	0,280	Kp	118,3
C_2Cl_6	237	zwischen 18^0 und 37^0 [1])	0,178	Kp	42,2
$C_{10}H_8$	128	„ -26^0 und 18^0 [2])	0,3096	A	39,6
$C_{27}H_{54}O_2$	410	„ -21^0 „ 3^0 [3])	0,4287	Pr	175,8
$C_{46}H_{92}O_2$	676				289,8
$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	krystallisirter Rohrzucker	0,301	Kp	102,9
		amorpher „	0,342	Kp	117,0
$C_6H_{14}O_6$	182	Mannit	0,324	Kp	59,1
$C_4H_6O_4$	118	Bernsteinsäure	0,313	Kp	36,9
$C_4H_6O_6$	150	Weinsäure	0,288	Kp	43,2
$C_4H_6O_6, H_2O$	168	Traubensäure	0,319	Kp	53,6
$C_2H_2BaO_4$	227	ameisensaures Baryt	0,143	Kp	32,5
$C_2K_2O_4, H_2O$	184,2	neutrales oxalsaures Kali	0,236	Kp	43,5
$C_4H_3KO_8, 2H_2O$	254,1	sogen. vierfach-oxalsaures Kali	0,283	Kp	71,9
$C_4H_5KO_6$	188,1	saures weinsaures Kali	0,257	Kp	48,3
$C_4H_4NaKO_6, 4H_2O$	282,1	Seignette-Salz	0,328	Kp	92,5
$C_8H_{10}CaO_{10}, 8H_2O$	450	saurer äpfelsaurer Kalk	0,338	Kp	152,1

[1]) Die specifische Wärme wurde gefunden zwischen 18^0 und $43^0 = 0{,}194$, zwischen 18^0 und $50^0 = 0{,}277$.

[2]) Die specifische Wärme des Naphtalins wurde gefunden zwischen 0^0 und $20^0 = 0{,}3208$, zwischen 20^0 und $65^0 = 0{,}3249$.

[3]) Die erste Formel ist die des einen Gemengtheiles des Bienenwachses, der Cerotinsäure, die zweite die des anderen, des palmitinsauren Melissyls. — Bezüglich der für die specifische Wärme des Bienenwachses für höhere Temperaturen gefundenen höheren Zahlen vergl. Ann. d. Chem. u. Pharm. 1864 u. 1865, Suppl. **3**, 121.

Specifische Wärme und Ausdehnung schmelzbarer Legirungen [1]).

Legirung von Rose.

Bi = 48,9; Sn = 23,6; Pb = 27,6; specif. Gew. = 9,5125.

Temperatur	Volum	Specif. Wärme
29,0⁰	1,00682	0,0474
38,5	1,01295	0,0562
68,2	1,00700	0,0545
100,0	1,04500	0,0881

Legirung von Darcet.

Bi = 49,2; Sn = 21,2; Pb = 27,6 Proc.; specif. Gew. = 9,6401.

Temperatur	Volum	Specif. Wärme
29,0⁰	1,01485⁰	0,0621
35,0	1,01825	—
41,5	1,01600	0,0528
56,5	1,02493	0,0650
101,3	1,09980	0,0901

Legirung von Lipowitz.

Bi = 50,0; Sn = 12,8; Pb = 26,9; Cd = 10,4 Proc.; specif. Wärme = 9,7244.

Temperatur	Volum	Specif. Wärme
28,0⁰	1,0321	0,0634
50,0	1,00115	0,0544
90,5	1,05042	0,0625

[1]) W. Spring, Ann. chim. phys. (5) **7**, 178 bis 228; Jahresber. für Chemie f. 1876, 74. — Die specifischen Gewichte beziehen sich auf den leeren Raum und 4⁰; das Volum bei 0⁰ gilt als Einheit.

Legirung von Wood.

Bi = 55,7; Sn = 13,7; Pb = 13,7; Cd = 16,8 Proc.; specif. Gew. = 9,1106.

Temperatur	Volum	Specif. Wärme
53,25°	1,00265	0,0575
93,0	1,03735	0,0918

Nach diesen Tabellen folgen die Aenderungen der Wärmecapacität den Volumänderungen durch Wärme, unabhängig von der Temperatur.

Wie gross übrigens die Veränderlichkeit der Wärmecapacität fester Körper und insbesondere von Elementen mit der Temperatur sein kann, bis von einer gewissen Temperatur an aufwärts nahezu Constanz eintritt, mögen die in dieser Beziehung hervorragendsten Beispiele, nämlich der Kohlenstoff, das Bor und Silicium lehren, für welche in nachfolgender Tabelle die wahren specifischen Wärmen γ_t für steigende Temperaturen aufgeführt sind [1]).

Specifische Wärme γ_t bei verschiedenen Temperaturen.

Diamant	Graphit	Krystallisirtes Bor	Krystallisirtes Silicium
$\gamma_{-50,5} = 0,0635$	$\gamma_{-50,3} = 0,1138$	$\gamma_{-39,6} = 0,1915$	$\gamma_{-39,8} = 0,1360$
$\gamma_{-10,6} = 0,0955$	$\gamma_{-10,7} = 0,1437$	$\gamma_{26,6} = 0,2382$	$\gamma_{21,6} = 0,1697$
$\gamma_{10,7} = 0,1128$	$\gamma_{10,8} = 0,1604$	$\gamma_{76,7} = 0,2737$	$\gamma_{57,1} = 0,1833$
$\gamma_{33,4} = 0,1318$	$\gamma_{61,3} = 0,1990$	$\gamma_{125,8} = 0,3069$	$\gamma_{86,0} = 0,1901$
$\gamma_{58,3} = 0,1532$	$\gamma_{138,5} = 0,2542$	$\gamma_{177,2} = 0,3378$	$\gamma_{128,7} = 0,1964$
$\gamma_{85,5} = 0,1765$	$\gamma_{201,6} = 0,2966$	$\gamma_{233,2} = 0,3663$	$\gamma_{184,3} = 0,2011$
$\gamma_{140,0} = 0,2218$	$\gamma_{249,3} = 0,3250$		$\gamma_{232,4} = 0,2029$
$\gamma_{206,1} = 0,2733$	$\gamma_{641,9} = 0,4454$		
$\gamma_{247,0} = 0,3026$	$\gamma_{822,0} = 0,4539$		
$\gamma_{606,7} = 0,4408$	$\gamma_{977,0} = 0,4670$		
$\gamma_{806,5} = 0,4489$			
$\gamma_{985,0} = 0,4589$			

Die mittlere specifische Wärme der amorphen porösen Kohle, der mit Säuren gereinigten Holzkohle, zwischen 0° und 223,6° = 0,2385 [2]).

[1]) H. F. Weber, Jahresber. für Chemie f. 1874, 64; Pogg. Ann. **154**, 400, 404, 410, 414, 565, 572. [2]) Ebendas. 557.

2. Specifische Wärmen des nämlichen Körpers im festen und im flüssigen Zustande.

Gemäss nachfolgender Zusammenstellung der bekannten specifischen Wärmen des nämlichen Körpers sowohl für den festen als für den flüssigen Aggregatzustand ist die Wärmecapacität der Metalle Quecksilber, Blei, Wismuth, Zinn, Gallium für beide Zustände nahezu gleich gross, ebenso beim Schwefel und Phosphor. Für das geschmolzene Chloralhydrat muss wohl schon eine theilweise Spaltung in Chloral und Wasser angenommen werden (siehe S. 134). Auch für die krystallwasserhaltigen Salze dürfte die Vermuthung einer theilweisen Zersetzung nicht ganz ungerechtfertigt sein (vgl. das Verhalten des krystallisirten Alauns, S. 139).

Specifische Wärme im festen und flüssigen Zustande.

Substanz	Specifische Wärme		Beobachtungsgrenzen	
	fest	flüssig	fest	flüssig
Jod	0,05412[1]	0,10822[2]	—	—
Schwefel	0,2026[3]	0,234[4]	13° bis 97°	120° bis 150°
Phosphor[5]	0,18	0,2045	8° bis 12°	—
Quecksilber[6]	0,0319	0,0333	—40 bis —78°	0° bis 100°
Blei[7]	0,0314	0,0402	—	350° bis 450°
Wismuth[7]	0,0308	0,0363	—	280° bis 380°
Zinn[7]	0,0562	0,0637	—	250° bis 350°
Gallium[8]	0,079	0,0802	23° bis 12°	119° bis 12°
Wasser[9]	0,48	1,000	—2° bis —21°	—
Kaliumnitrat	0,239[10]	0,332[11]	0° bis 100°	350° bis 435°
Natriumnitrat	0,278[10]	0,413[12]	0° bis 100°	320° bis 430°
Natriumphosphat, kryst. $Na_2HPO_4, 12H_2O$[13]	0,4077	0,7467	—	40° bis 80°
Chlorcalcium, kryst. $CaCl_2, 6H_2O$[13]	0,345	0,555	—	33,5° bis 80°
Chloralhydrat[14]	0,206	0,470	17° bis 44°	51° bis 88°

[1]) Regnault, Ann. chim. phys. 1840, **73**, 52, 63.
[2]) Favre und Silbermann, Compt. rend. **29**, 450; Jahresber. für Chemie f. 1849, 27.
[3]) Regnault, Ann. chim. phys. 1840, **73**, 50, 63.
[4]) Person, Ann. chim. phys. 1847, (3) **21**, 327, 333.
[5]) Person, ebendas. 321, 333.

3. Specifische Wärme von Flüssigkeiten, Flüssigkeitsgemischen und Lösungen.

Die Wärmecapacität von Flüssigkeiten nimmt im Allgemeinen schwach mit der Temperatur zu. Aus der beobachteten Wärmecapacität zwischen zwei bestimmten Temperaturen ergiebt sich daher zunächst nur die mittlere specifische Wärme innerhalb des Temperaturintervalls. Aus mehreren Beobachtungen zwischen verschiedenen Temperaturintervallen lässt sich aber der Verlauf der Aenderung der Wärmecapacität mit der Temperatur ableiten und sonach auch die wahre specifische Wärme bei t^0, d. h. die Wärmemenge für eine Temperaturerhöhung von t^0 auf $(t+1)^0$.

Specifische Wärme des flüssigen Wassers[1]).

Temperatur des Luftthermometers t	Mittlere specifische Wärme zwischen 0^0 und t^0 c	Specifische Wärme bei t^0 γ	Temperatur des Luftthermometers t	Mittlere specifische Wärme zwischen 0^0 und t^0 c	Specifische Wärme bei t^0 γ
0^0	—	1,0000	120^0	1,0067	1,0177
10	1,0002	1,0005	130	1,0076	1,0204
20	1,0005	1,0012	140	1,0087	1,0232
30	1,0009	1,0020	150	1,0097	1,0262
40	1,0013	1,0030	160	1,0109	1,0294
50	1,0017	1,0042	170	1,0121	1,0328
60	1,0023	1,0056	180	1,0133	1,0364
70	1,0030	1,0072	190	1,0146	1,0401
80	1,0035	1,0089	200	1,0160	1,0440
90	1,0042	1,0109	210	1,0174	1,0481
100	1,0050	1,0130	220	1,0189	1,0524
110	1,0058	1,0153	230	1,0204	1,0568

6) Regnault, Ann. chim. phys. 1849, (3) **26**, 273.
7) Person, Ann. chim. phys. (3) **24**, 136; Jahresber. für Chemie f. 1847 u. 1848, 81.
8) Berthelot, Compt. rend. **86**, 786; Jahresber. für Chemie f. 1878, 71.
9) Person, Ann. chim. phys. (3) **30**, 73; Jahresber. für Chemie f. 1850, 56.
10) Regnault, Ann. chim. phys. 1841, (3) **1**, 179.
11) Person, Ann. chim. phys. 1847, (3) **21**, 332, 333.
12) Person, ebendas. 330, 333.
13) Person, das. **27**, 251 bis 257; Jahresber. für Chemie f. 1849, 32.
14) Berthelot, Compt. rend. **85**, 10, 11; Jahresber. für Chemie f. 1877, 125.
1) Regnault, Mémoires de l'académie 1847, **21**, 729 bis 748; Jahresber. für Chemie f. 1847 u. 1848, 86.

Die Wärmemenge, welche die Gewichtseinheit Wasser von t^0 bei dem Erkalten auf 0^0 verliert, ist ausgedrückt durch die Formel

$$Q = t + 0{,}00002\,t^2 + 0{,}0000003\,t^3$$

und die specifische Wärme des Wassers bei t^0 durch

$$\gamma_t = 1 + 0{,}00004\,t + 0{,}0000009\,t^2.$$

Aus den Versuchen von Regnault hat Bosscha[1]) die nach seiner Meinung bestehende Unsicherheit der Temperaturangaben auf Grund der von Regnault ausführlich mitgetheilten Beobachtungen selbst zu beseitigen versucht. Nachfolgende Zusammenstellung giebt neben den Regnault'schen die verbesserten Werthe als Mittel aus den 6 Gruppen, in welche Bosscha die 40 Beobachtungen von Regnault vertheilt hat:

Specifische Wärme des Wassers.

Temperaturgrenzen	Mittlere specifische Wärme	
	nach Regnault	verbessert durch Bosscha
110^0 bis 20^0	1,0054	1,0112
119^0 „ 23^0	1,0063	1,0122
134^0 „ 25^0	1,0068	1,0126
157^0 „ 26^0	1,0085	1,0148
173^0 „ 24^0	1,0114	0,0176
188^0 „ 29^0	1,0157	1,0215

Die Zahlenwerthe der letzten Columne schliessen sich möglichst genau der Formel

$$c = 1 + 0{,}00022\,(t - 18)$$

an. Setzt man voraus, dass auch in der Nähe des Gefrierpunktes die specifische Wärme des Wassers sich nach demselben Gesetze ändert, so kann statt vorstehender Formel mit hinlänglicher Genauigkeit gesetzt werden:

$$c = 1 + 0{,}00022\,t,$$

worin jetzt die specifische Wärme des Wassers bei 0^0 als Einheit angenommen ist.

[1]) Pogg. Ann. 1874, Jubelbd. 549 bis 557.

Specifische Wärme des Wassers.

$$c_t = 1 + 0{,}0003156\,t + 0{,}000004045\,t^2$$ [1];

$$c_t = 1 + 0{,}000307\,t$$ [2];

$$c_t = 1 + 0{,}000425\,t$$ [3].

Es ergiebt sich folgender Vergleich:

Temperatur	Henrichsen	Baumgartner	Münchhausen und Wüllner	Regnault[4]	Jamin und Amaury[5]
20°	1,0080	1,0071	1,0085	1,0012	1,0235
40	1,0191	1,0123	1,0170	1,0030	1,0459
60	1,0335	1,0184	1,0255	1,0056	1,0703
80	1,0511	1,0256	1,0340	1,0089	1,0957
100	1,0720	1,0307	1,0425	1,0130	1,1220

Die wahre specifische Wärme des Wassers bei 100°, jene bei 0° = 1 gesetzt, ist[6]) nach

Regnault's	Versuchen u.	Regnault's	Berechnung	1,0130,
"	"	" Bosscha's	"	1,0220,
v. Münchhausen's	"	" Wüllner's	"	1,0302,
Baumgartner's	"	" Pfaundler's	"	1,0307,
S. Henrichsen's	"	" Henrichsen's	"	1,0720,
Jamin u. Amaury's	"	" Jamin u. Amaury's	"	1,1220,
Marie Stamo's	"	" Marie Stamo's	"	1,1255.

[1]) S. Henrichsen, Ann. Phys. (2) **8**, 83 bis 92; Jahresber. für Chemie f. 1879, 91.

[2]) Baumgartner nach einer Mittheilung von L. Pfaundler, Ann. Phys. (2) **8**, 648 bis 653; Jahresber. für Chemie f. 1879, 93.

[3]) Nach Versuchen von W. v. Münchhausen, berechnet von A. Wüllner, Ann. Phys. (2) **1**, 592 bis 606; **10**, 284 bis 291; Jahresber. für Chemie f. 1877, 94; f. 1880, 91.

[4]) Siehe S. 269.

[5]) Compt. rend. **70**, 661; Jahresber. für Chemie f. 1869, 92.

[6]) Gemäss einer Zusammenstellung von L. Pfaundler, Ann. Phys. (2) **8**, 652; Jahresber. für Chemie f. 1879, 93.

Die in Folge der stark abweichenden vorverzeichneten Versuchswerthe bezüglich der Aenderung der Wärmecapacität des Wassers mit der Temperatur bestehende Unsicherheit wird noch vermehrt durch die nachstehenden Versuchsergebnisse [1]:

Verhältnisse q der mittleren specifischen Wärmen des Wassers zwischen den Temperaturen t und t_1 und t und τ.

t	t_1	τ	q	t	t_1	τ	q
0	18	27	1,0025	0	17	25	1,0027
0	21	34	1,0062	0	21	28	1,0045
0	17	29	1,0024	20	24	29	0,9983
0	18	30	1,0067	21	29	36	0,9954
0	16	24	1,0010	18	28	100	0,9980

Nach diesen Versuchen nimmt die specifische Wärme des Wassers bis zu 30° bis 35° ab und wächst von da an langsam. Im Einklang hiermit stehen die nachfolgenden, in bestimmter Weise abweichenden Zahlen für das mechanische Wärmeäquivalent bei verschiedenen Temperaturen [2]. Diese Werthe A bezeichnen Meterkilogramme entsprechend der Erwärmung von 1 kg Wasser um 1° C., von t^0 auf $(t + 1)^0$, 1° C. bezogen auf die Breite von Baltimore und die Temperatur t^0. Zur Reduction auf andere Orte ist zu addiren, z. B. für Paris — 0,4; für Manchester und Berlin — 0,5:

Mechanisches Wärmeäquivalent bei verschiedenen Temperaturen.

t	A	t	A	t	A	t	A
6°	429,5	13°	427,9	20°	426,4	27°	425,6
7	429,3	14	427,7	21	426,2	28	425,6
8	429,0	15	427,4	22	426,1	29	425,5
9	428,8	16	427,2	23	426,0	30	425,6
10	428,5	17	427,0	24	425,9	31	425,6
11	428,3	18	426,8	25	425,8	32	425,6
12	428,1	19	426,6	26	425,7	33	425,6

[1]) H. A. Rowland, Ann. Phys. Beibl. 1880, 4, 714.
[2]) H. A. Rowland, ebendas. 715.

Specifische Wärme des Quecksilbers[1]).

Zwischen	49,6°	und	19,7°	0,03312
„	142,2°	„	25,5°	0,03278

Specifische Wärme des Quecksilbers[2]).

Zwischen	0°	und	5°:	0,033266
„	5°	„	36°:	0,033299
„	15°	„	100°:	0,03332[3])
„	0°	„	100°:	0,0330[4])
„	0°	„	300°:	0,0350[4])

Specifische Wärmen von Flüssigkeiten[5]).

Flüssigkeit	Specif. Wärme	Temperaturgrenzen
Quecksilber	0,0332	44° und 24°
Holzgeist	0,645	43° „ 23°
Alkohol	0,615	43° „ 23°
Fuselalkohol	0,564	44° „ 26°
Ameisensäure	0,536	45° „ 24°
Ameisensäure[6])	0,552	85° „ 150°
Essigsäure	0,509	45° „ 24°
Buttersäure	0,503	45° „ 21°
Schwefelsäure	0,343	46° „ 21°
Ameisenäther	0,513	39° „ 20°
Essigholzäther	0,507	41° „ 21°
Essigäther	0,496	45° „ 21°
Butterholzäther	0,487	45° „ 21°
Valerianholzäther	0,491	45° „ 21°
Aceton	0,530	41° „ 20°
Benzol	0,450	46° „ 19°
Senföl	0,432	48° „ 23°

[1]) A. Winkelmann, Pogg. Ann. **159**, 152 bis 165; Jahresber. für Chemie f. 1876, 67.
[2]) O. Petersson, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1879, 1718; Jahresber. für Chemie f. 1879, 94.
[3]) Regnault, Ann. chim. phys. 1840, **73**, 54, 64.
[4]) Dulong und Petit.
[5]) H. Kopp, Pogg. Ann. **75**, 98; Jahresber. für Chemie f. 1847 u. 1848, 86.
[6]) Ogier, Compt. rend. 1881, **92**, 673.

Specifische Wärme von Flüssigkeiten [1]).

Substanz	Formel	Specif. Wärme	Temperaturgrenzen
Wasser	H_2O	1,00	—
Brom	Br_2	0,107	45° bis 11°
Holzgeist	CH_4O	0,613	—
Alkohol	C_2H_6O	0,617	—
Aether	$(C_2H_5)_2O$	0,517	—
Ameisensaures Aethyl . .	$CH(C_2H_5)O_2$	0,485	—
Essigsaures Aethyl . . .	$C_2H_3(C_2H_5)O_2$	0,474	—
Oxalsaures Aethyl . . .	$C_2(C_2H_5)_2O_4$	0,457	—

Specifische Wärme von Flüssigkeiten [2]).

Substanz	Formel	Molekulargew.	1 Gewtheil	Temperaturgrenzen
Kohlenwasserstoff aus Amylalkohol .	C_nH_{2n} Sdp. 200° bis 210°	—	0,49385	20° bis 200°
	C_nH_{2n} Sdp. 240° bis 260°	—	0,49680	20° bis 240°
Holzgeist	CH_4O	32	0,6713	gewöhnliche Temperatur bis zum Siedepunkt
Alkohol	C_2H_6O	46	0,6438	
Amylalkohol . . .	$C_5H_{12}O$	88	0,5873	
Aethal, geschmolzen	$C_{16}H_{34}O$	242	0,5059	
Aether	$(C_2H_5)_2O$	74	0,50342	
Essigsaures Aethyl	$C_2H_3(C_2H_5)O_2$	88	0,48344	
Buttersaures Methyl	$C_4H_7(CH_3)O_2$	102	0,49176	
Terpentinöl	$C_{10}H_{16}$	136	0,46727	
Jod, flüssig	J_2	—	0,10822	
Methylal, Methylendimethyläther [3]) .	$C_3H_8O_2$	76	0,521	41° bis 15°

1) Andrews, Pogg. Ann. 1848, **75**, 501, 335, aus Chem. Soc. J. Nr. 1, 27, 18; Jahresber. für Chemie f. 1847 u. 1848, 89.
2) Favre und Silbermann, Ann. chim. phys. 1853, (3) **37**, 465.
3) Berthelot u. Ogier, Compt. rend. 1881, **92**, 774.

Wärmecapacität des Methyl- und des Aethyläthers der Ameisensäure[1]).

Formel	1 Gewthl.	1 Molekül	Temperaturgrenzen
$CH(CH_3)O_2$	0,516	31,0	29⁰ bis 13⁰
$CH(C_2H_5)O_2$	0,511	37,7	53⁰ bis 14⁰

Für die nachverzeichneten Flüssigkeiten ist nach den angestellten Versuchen[2]) die Wärmemenge für eine Temperaturerhöhung der Gewichtseinheit von 0^0 auf t^0 ausgedrückt durch die Interpolationsformel $Q = At + Bt^2 + Ct^2$. Dann ist die mittlere specifische Wärme zwischen 0^0 und t^0 dargestellt durch die Formel $c_t = A + Bt + Ct^2$ und die wahre specifische Wärme bei t^0 durch $\gamma_t = A + 2Bt + 3Ct^2$. Liegen statt 3 Versuchen zur Ableitung der Interpolationsformel nur deren 2 vor, so muss man sich begnügen mit der Formel $\gamma_t = A + 2Bt$. In den nachstehenden Versuchsresultaten sind von den Constanten der Formel die Logarithmen angegeben; ein nachgesetztes n deutet an, dass die Constante selbst negativ ist. Von den letztaufgeführten Flüssigkeiten konnte nur die mittlere specifische Wärme bestimmt werden.

Flüssigkeit	Constanten der obigen Formel		
	log A	log B	log C
Alkohol, absoluter . . .	0,7384166 — 1	0,0499296 — 3	0,3436027 — 6
Terpentinöl	0,6133977 — 1	0,7919279 — 4	0,1229947 — 6 (n)
Schwefelkohlenstoff . . .	0,3714961 — 1	0,9112397 — 5	—
Aether	0,7234538 — 1	0,4711026 — 4	—
Chloroform	0,3661435 — 1	0,7051430 — 5	—
Cyanäther	0,7063600 — 1	0,1032095 — 3	—
Essigäther	0,7221498 — 1	0,7186791 — 4	—
Aethylenchlorid	0,4656676 — 1	0,3420165 — 4	—
Chlorkohlenstoff, CCl_4 .	0,2966106 — 1	0,9570618 — 5	—
Petrolen	0,6203828 — 1	0,6529106 — 4	—
Aceton	0,7045201 — 1	0,5982214 — 4	—
Jodäthyl	0,2085549 — 1	0,9164183 — 5	—

1) Ogier, Compt. rend. 1881, **92**, 672, 674.
2) V. Regnault, Mémoires de l'académie 1862, **26**, 262 bis 295; Jahresber. für Chemie f. 1863, 53.

Flüssigkeit	Specif. Wärme	Temperaturgrenzen
Chloräthyl	0,42760	— 27,62° u. + 4,48°
Schwefeläthyl	0,47853	+ 20 „ 70
Aethylenbromid	0,17553	+ 13 „ 106
Benzol	0,43602	+ 20 „ 70
Amylalkohol	0,69345	+ 10 „ 117

Unter Benutzung der vorstehenden Ergebnisse bezüglich der Wärmecapacität des Wassers, Kohlenstofftetrachlorids, Schwefelkohlenstoffs, Alkohols, Terpentinöls und Aethers werden für die letzteren fünf Flüssigkeiten die folgenden Werthe für viel höhere Temperaturen erhalten durch Vergleichung der Abkühlung des Wassers mit derjenigen der betreffenden Flüssigkeiten [1]).

Specifische Wärme von Flüssigkeiten bei höheren Temperaturen.

Temperatur	Specifische Wärme	
	des Chlorkohlenstoffs	des Schwefelkohlenstoffs
30°	0,207202	0,23878
40	0,2095997	0,242594
50	0,211533	0,246143
60	0,2133591	0,248967
70	0,2149066	0,252141
80	0,2162598	0,255309
90	0,2177109	0,258496
100	0,2195151	0,262172
110	0,220726	0,264901
120	0,221828	0,268137
130	0,2236305	0,271404
140	0,2260645	0,276782
150	0,2291237	0,282198
160	0,2327877	0,288195

[1]) G. A. Hirn, Ann. chim. phys. (4) **10**, 63, 91; Jahresber. für Chemie f. 1867, 55.

Temperatur	Specifische Wärme	
	des Alkohols	des Terpentinöls
40^0	0,59167637	0,46842116
80	0,71125991	0,52421905
120	0,85941613	0,57117195
160	1,11389145	0,61257810
	des Aethers	
40	0,61965067	
70	0,66128878	
100	0,71586594	
130	0,79512984	

Specifische Wärme des Diamylens[1]).

Formel	Specif. Wärme	Molekularwärme	Temperaturgrenzen
$C_{10}H_{20}$	0,545	76,3	20^0 bis 130^0

Specifische Wärmen von Wasserstoffsäuren-Aethern[2]).

Substanz	Molekül	Specifische Wärme	Molekularwärme	Temperaturgrenzen
Aethylenbromid, $C_2H_4Br_2$. . .	188	0,183	34,3	95^0 bis 8^0
Aethylbromid, C_2H_5Br	109	—	—	—
Amylchlorid, $C_5H_{10}HCl$. . .	106,5	0,40	42,6	86^0 bis 10^0
Amylbromid, $C_5H_{10}HBr$. . .	151	0,287	43,3	87^0 „ 12^0
Amyljodid, $C_5H_{10}HJ$	198	0,219	43,4	97^0 „ 11^0
Methylenchlorid, CH_2Cl_2 . . .	85	0,288	24,5	40^0 „ 15^0
Aethylidenchlorid, $C_2H_4Cl_2$. .	99	0,315	31,2	50^0 „ 13^0

1) Berthelot, Compt. rend. **89**, 120; Jahresber. für Chemie f. 1879, 116.
2) Berthelot, Compt. rend. **88**, 52; Jahresber. für Chemie f. 1879, 116 u. Berthelot u. Ogier, Compt. rend. 1881, **92**, 771, 772.

Specifische Wärme des Glycerins[1]).

Substanz	Specif. Wärme	Molekularwärme	Temperaturgrenzen
Glycerin, $C_3H_8O_3$. .	0,591	54,4	14⁰ bis 100⁰
„ „ .	0,646	59,4	16⁰ „ 179⁰
„ „ .	0,665	61,1	20⁰ „ 195⁰
1 proc. Glycerinlösung	1,008	—	—

Specifische Wärme des Chlorals und Chloralhydrats[2]).

Substanz	Formel	Molekulargew.	Specif. Wärme	Molekularwärme	Temperaturgrenzen
Chloral	$CHCl_3O$	147,5	0,259	38,2	17^0 bis 81^0
„	„	„	0,250	—	17^0 „ 53^0
Chloralhydrat flüssig . .	$CHCl_3O, H_2O$	165,5	0,470	77,8	51^0 „ 88^0
Chloralhydrat fest . . .	$CHCl_3O, H_2O$	„	0,206	34,1	17^0 „ 44^0

Wärmecapacität von drei Schwefelsäurehydraten[3]).

Temperaturintervall von 22⁰ bis	Specifische Wärme		
	H_2SO_4	H_2SO_4, H_2O	$H_2SO_4, 2H_2O$
60⁰	—	—	0,442
70	—	0,444	0,446
80	0,355	0,447	0,450
90	0,356	0,450	0,455
100	0,358	0,454	0,459
110	0,359	0,458	0,462
120	0,360	0,461	0,466
130	0,362	0,465	0,470
140	0,364	0,469	0,474
150	0,365	0,472	0,478
160	0,367	0,475	0,482
170	0,370	0,479	
180		0,482	

[1]) Berthelot, Compt. rend. **89**, 121; Jahresber. für Chemie f. 1879, 95. Für das reine Glycerin geschah die Bestimmung nach dem auf S. 252 erwähnten Verfahren.

[2]) Berthelot, Compt. rend. **85**, 10, 11; Jahresber. für Chemie f. 1877, 125.

[3]) L. Pfaundler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1870, 798; Jahresber. für Chemie f. 1870, 88.

Specifische Wärme des geschmolzenen Natriumchromats, $Na_2CrO_4, 10H_2O$ [1]).

Formel	Molekular-gewicht	Specifische Wärme		Temperatur-grenzen
		1 Gewthl.	1 Molekül	
$Na_2CrO_4, 10H_2O$	342,4	0,68	232,8	48,5° bis 10,5°

Nachstehende Tabellen [2]) enthalten die specifischen Wärmen c einiger Flüssigkeitsgemische und ihrer Bestandtheile; c_1 bedeutet die aus der Wärmecapacität der Bestandtheile berechnete mittlere specifische Wärme einer Mischung. Bei sämmtlichen untersuchten Alkohol-Wasser-Gemischen ist die beobachtete specifische Wärme c grösser als die berechnete c_1 und kann sogar grösser sein als die specifische Wärme desjenigen Bestandtheiles, der die grössere specifische Wärme hat. Mit steigendem Alkoholgehalt nimmt das Verhältniss der wahren zur mittleren specifischen Wärme zuerst stark zu bis zu einem grössten Werth, hierauf nimmt dasselbe ab, zuerst etwas stärker, dann immer langsamer, und nähert sich allmählich wieder dem Werthe 1. Dagegen ist anzunehmen, dass bei Chloroform-Benzin-Gemischen, ebenso wie bei Chloroform-Schwefelkohlenstoff- und bei Schwefelkohlenstoff-Benzin-Gemischen die specifischen Wärmen gleich sind den mittleren specifischen Wärmen der Mischungsbestandtheile.

Specifische Wärme des absoluten Alkohols.

Temperaturintervall	c
16° bis 30°	0,6019
16 „ 35	0,6067
16 „ 40,5	0,6120

$$c = 0,5585 + 0,00093195t + 0,0000003463t^2.$$

1) Berthelot, Compt. rend. 1878, 87, 574.

2) J. H. Schüller, Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 5, 116 bis 146 und 192 bis 221; Jahresber. für Chemie f. 1870, 89.

Specifische Wärme des reinen Schwefelkohlenstoffs.

Temperaturintervall	c
14^0 bis $29{,}5^0$	0,2468

Specifische Wärme des zu den Mischungen benutzten Schwefelkohlenstoffs.

Temperaturintervall	c
15^0 bis 30^0	0,2442

Specifische Wärme des Chloroforms.

Temperaturintervall	c
16^0 bis 35^0	0,2337
18 „ 30	0,2331

Specifische Wärme des Benzins.

Temperaturintervall	c
$19{,}5^0$ bis $30{,}5^0$	0,4158
19,5 „ 35,5	0,4194
20 „ 41	0,4237

$$c = 0{,}3798 + 0{,}00072\,t.$$

Specifische Wärme der Alkohol-Wasser-Gemische.

Alkohol in 100 Mischung	c	c_1	$\frac{c}{c_1}$
14,90	1,0391	0,9424	1,1026
20,00	1,0456	0,9227	1,1331
22,56	1,0436	0,9128	1,1433
28,56	1,0354	0 8896	1,1639
35,22	1,0076	0,8638	1,1665
44,35	0,9610	0,8285	1,1599
49,46	0,9162	0,8103	1,1307
49,93	0,9096	0,8061	1,1284
54,09	0,8826	0,7909	1,1159
54,45	0,8793	0,7895	1,1139
58,17	0,8590	0,7751	1,1082
73,90	0,7771	0,7172	1,0771
83,00	0,7168	0,6817	1,0515

Specifische Wärme der Alkohol-Schwefelkohlenstoff-Gemische.

Alkohol in 100 Mischung	c	c_1	$\frac{c}{c_1}$
16,04	0,3371	0,3016	1,1177
20,06	0,3560	0,3160	1,1266
30,06	0,3989	0,3517	1,1342
35,00	0,4133	0,3693	1,1164
40,53	0,4237	0,3881	1,0917
48,64	0,4471	0,4162	1,0742
59,30	0,4808	0,4564	1,0535
70,90	0,5138	0,4966	1,0346

Specifische Wärme der Alkohol-Chloroform-Gemische.

Alkohol in 100 Mischung	c	c_1	$\frac{c}{c_1}$
16,75	0,3348	0,2962	1,1303
28,77	0,3919	0,3410	1,1495
33,92	0,4130	0,4602	1,1466
39,78	0,4315	0,3821	1,1290
47,00	0,4539	0,4090	1,1098
56,46	0,4841	0,4443	1,0896
72,80	0,5331	0,5052	1,0552

Specifische Wärme der Alkohol-Benzin-Gemische.

Alkohol in 100 Mischung	c	c_1	$\frac{c}{c_1}$
20,43	0,5022	0,4574	1,0979
24,45	0,5112	0,4646	1,1003
32,54	0,5268	0,4816	1,0939
48,74	0,5465	0,5139	1,0634
57,85	0,5565	0,5283	1,0534
66,89	0,5666	0,5455	1,0387
80,15	0,5862	0,5712	1,0271

Specifische Wärme der Chloroform-Schwefelkohlenstoff-Gemische.

Schwefelkohlenstoff auf 100 Chloroform	c	c_1	$\frac{c}{c_1}$
24,63	0,2358	0,2354	1,0017
55,46	0,2362	0,2370	0,9966
103,42	0,2396	0,2388	1,0034
125,81	0,2399	0,2393	1,0025
141,63	0,2391	0,2396	0,9980
210,12	0,2389	0,2406	0,9930
293,82	0,2416	0,2414	1,0008

Specifische Wärme der Schwefelkohlenstoff-Benzin-Gemische.

Schwefelkohlenstoff auf 100 Benzin	c	c_1	$\frac{c}{c_1}$
43,70	0,3622	0,3633	0,9970
92,52	0,3332	0,3333	0,9998
222,36	0,2987	0,2973	1,0047
363,50	0,2792	0,2788	1,0014

Specifische Wärme der Chloroform-Benzin-Gemische.

Benzin auf 100 Chloroform	c	c_1	$\frac{c}{c_1}$
24,20	0,2702	0,2700	1,0007
50,50	0,2959	0,2959	1,0000
75,74	0,3147	0,3136	1,0035
97,10	0,3257	0,3252	1,0015
196,62	0,3556	0,3563	0,9990
294,66	0,3727	0,3726	1,0002
388,66	0,3793	0,3814	0,9950

Specifische Wärmen von Alkohol-Wasser-Gemischen [1]).

Wassergehalt	Specif. Wärme
0	$0{,}580 + 0{,}00340\,t$
0,16	$0{,}720 + 0{,}00310\,t$
0,33	$0{,}840 + 0{,}00300\,t$
0,50	$0{,}940 + 0{,}00280\,t$
0,66	$1{,}030 + 0{,}00250\,t$
0,75	$1{,}055 + 0{,}00220\,t$
0,83	$1{,}065 + 0{,}00205\,t$
0,916	$1{,}060 + 0{,}00200\,t$
1,00	$1{,}000 + 0{,}00110\,t$

[1]) Jamin und Amaury, Compt. rend. **70**, 1237; Jahresber. für Chemie f. 1870, 93.

Specifische Wärme von Methylalkohol-Wasser-Gemischen[1]).

Methylalkohol-Procente	Specif. Wärme
0 (reines Wasser)	1,000
12,32	1,073
20,42	1,073
(25,60)	(1,019)
(27,90)	(0,957)
30,51	0,980
36,62	0,918
42,64	0,879
51,64	0,826
63,43	0,781
91,14	0,647
100,00 } reiner	0,622
(100,00) } Methylalkohol	(0,618)

Die specifischen Wärmen der Essigsäure-Wasser-Gemische[2]) zeigen gegenüber den mittleren aus den Bestandtheilen berechneten einen höchst eigenthümlichen Verlauf. Für die Gemische, welche mehr als 85 Proc. Essigsäure enthalten, ist die specifische Wärme c zunächst kleiner als die aus den Bestandtheilen berechnete c_1. Bei weiterem Wasserzusatz wird die specifische Wärme c grösser als die berechnete c_1 und erreicht ein Maximum bei 77 Proc. Essigsäure, für $p = 77$. Dieses Maximum entspricht dem zweiten Hydrate der Essigsäure, welches gleichzeitig unter allen Gemischen aus Essigsäure und Wasser die grösste Dichtigkeit hat. Bei fernerer Vermehrung des Wassergehaltes nähert sich die beobachtete specifische Wärme c wieder der berechneten mittleren c_1 und kommt ihr am nächsten bei 65,9 Proc. Essigsäure, entsprechend dem dritten Hydrate. Dann steigt die Curve wieder und erreicht ein zweites Maximum bei $p = 56$ in der Nähe des vierten Hydrates, von wo sie allmählich gegen die gerade Linie abfällt. Die Zunahme der specifischen Wärme c gegenüber der berechneten mittleren c_1 entspricht sehr annähernd der Contraction, welche die Mischungen

[1]) E. Lecher, Wien. Akad. Ber. (2. Abthl.) **76**, 937 bis 945; Jahresber. für Chemie f. 1878, 72. Das angewandte Untersuchungsverfahren war das S. 253 erwähnte; nur die eingeklammerten Zahlen sind nach der Mischungsmethode (siehe S. 251) gefunden worden.

[2]) M. A. von Reiss, Pogg. Ann. 1880, (2) **9**, 291 bis 296.

erfahren, wenn man von den drei ersten Gemischen absieht, deren specifische Wärme kleiner oder fast dieselbe ist wie die berechnete mittlere. Diese Beziehungen ergeben sich aus den folgenden Zusammenstellungen. Für die Berechnung der specifischen Wärmen c aus den Beobachtungen wurde diejenige des Wassers = 1,006 gesetzt, wie sie sich aus einigen Versuchen zwischen denselben Temperaturgrenzen ergeben hatte. Die Contractionen sind für 40° berechnet, da die beobachteten specifischen Wärmen etwa der Temperatur von 40° entsprechen. Im Allgemeinen zeigt sich bei den Gemischen aus Essigsäure und Wasser die Zunahme der Dichtigkeit proportional derjenigen der Wärmecapacität.

Specifische Wärme von Essigsäure-Wasser-Mischungen.

p	Temperaturgrenzen	c	c_1	$\frac{c}{c_1}$
100,0	61,32° bis 19,56°	0,5118	—	—
93,2	61,47 „ 16,49	0,5359	0,5455	0,989
87,8	61,00 „ 17,69	0,5639	0,5721	0,989
85,0	60,76 „ 21,51	0,5901	0,5859	1,007
82,0	65,76 „ 20,12	0,6171	0,6008	1,027
77,6	62,31 „ 18,07	0,6440	0,6226	1,034
70,3	64,84 „ 20,02	0,6784	0,6586	1,031
67,0	60,11 „ 17,20	0,6890	0,6749	1,021
64,5	61,42 „ 21,24	0,6977	0,6872	1,016
62,0	65,62 „ 21,88	0,7217	0,6996	1,032
59,0	65,53 „ 22,34	0,7382	0,7144	1,034
56,0	62,00 „ 20,91	0,7588	0,7292	1,040
53,0	62,36 „ 20,88	0,7708	0,7441	1,036
50,0	61,96 „ 21,66	0,7777	0,7588	1,025
47,0	62,75 „ 21,32	0,7929	0,7737	1,024
38,0	62,45 „ 21,92	0,8349	0,8182	1,021
28,1	62,87 „ 20,49	0,8854	0,8661	1,022
19,3	62,46 „ 20,19	0,9308	0,9106	1,022
10,8	62,79 „ 20,89	0,9692	0,9527	1,017
5,4	63,12 „ 20,25	0,9906	0,9793	1,011
2,7	60,72 „ 19,84	0,9998	0,9926	1,007

Dichte und Contraction von Essigsäure-Wasser-Mischungen.

p	Dichte bei 20⁰	Dichte bei 40⁰	Contraction
100,0	1,0471	1,0248	—
93,2	1,0604	1,0379	1,0148
87,8	1,0647	1,0431	1,0218
85,0	1,0654	1,0446	1,0243
82,0	1,0664	1,0460	1,0267
77,6	1,0677	1,0480	1,0300
70,3	1,0666	1,0475	1,0320
67,0	1,0655	1,0470	1,0327
64,5	1,0645	1,0460	1,0326
62,0	1,0634	1,0455	1,0328
59,0	1,0618	1,0443	1,0326
56,0	1,0600	1,0430	1,0324
53,0	1,0577	1,0415	1,0319
50,0	1,0555	1,0397	1,0313
47,0	1,0536	1,0377	1,0301
38,0	1,0452	1,0306	1,0259
28,1	1,0323	1,0224	1,0211
19,3	1,0245	1,0140	1,0155
10,8	1,0166	1,0051	1,0093
5,4	1,0059	0,9986	1,0045
2,7	1,0020	0,9955	1,0023
0,0	0,9982	0,9924	—

Eine Vergleichung der Verhältnisse $\frac{c}{c_1}$ der ersteren Tabelle mit den Contractionen der letzteren lehrt, dass mit Ausnahme des Minimums in der Nähe des dritten Hydrats und des schwachen Maximums in der Nähe des vierten Hydrats für die Mischungen, welche weniger als 82 Proc. Essigsäure haben, die Contractionscoëfficienten von den Quotienten aus der wirklichen und berechneten mittleren specifischen Wärme nur um Beträge abweichen, welche innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegen. Abweichend von dem Verhalten der festen Körper zeigt sich demnach bei den Gemischen aus Essigsäure und Wasser im Allgemeinen mit der Dichtigkeitszunahme eine dieser proportionale Zunahme der specifischen Wärme.

Unter den Lösungen finden sich solche von Glycerin (siehe S. 278), von Aethylalkohol (siehe S. 281), von Methylalkohol (siehe S. 284) und von Chloralhydrat mit grösserer Wärmecapacität als diejenige des Wassers ist. Diese Erscheinung steht im Gegensatz zu dem Verhalten der wässerigen Lösungen der Mineralsalze, deren specifische Wärme durchgehends < 1.

Specifische Wärme von Chlorwasserstofflösungen[1].

Chlorwasserstoff in 100 g Lösung	Moleküle H_2O auf 1 Mol. H Cl	Molekulargewicht $HCl + nH_2O$	Specifische Wärme aus der Erwärmung	Specifische Wärme aus der Abkühlung	Wasserwerth von 1 ccm Lösung	Molekularwärme C	Molekularwärme des Wassers nH_2O C_1	Unterschied $C_1 - C$
32,37	4,23	112,7	0,6270	—	0,727	70,7	76,2	5,5
28,18	5,20	130,2	0,6602	—	0,752	85,95	93,7	7,75
25,37	5,96	143,8	0,6797	—	0,765	97,75	107,35	9,6
23,82	6,49	153,3	0,6868	0,6895	0,769	105,45	116,8	11,35
18,30	9,05	199,4	0,7436	0,7502	0,814	148,95	162,95	14,0
12,50	14,19	291,9	0,8076	0,8132	0,860	236,6	255,5	18,9
6,53	29,02	558,8	—	0,8983	0,925	501,95	522,35	20,4
4,8	47,67	894,5	—	0,9310	0,950	832,8	858,1	25,3

[1]) H. Hammerl, Compt. rend. **89**, 902; Jahresber. für Chemie f. 1879, 94. — Die Bestimmung der Wärmecapacität erfolgte bei den concentrirteren Lösungen zur Vermeidung jedes Verlustes von Chlorwasserstoffgas durch Erwärmung zwischen den Grenzen -12^0 und $+12^0$, der verdünnteren wie gewöhnlich durch Abkühlung zwischen den Grenzen $+30^0$ und $+12^0$.

Molekularwärme C verdünnter und concentrirter Chlorwasserstofflösungen[1]).

$$C = 18n - 28{,}93 + \frac{151{,}3}{n} - \frac{242{,}1}{n^2}.$$

Specifische Wärme von Kalilösungen[2]).

K_2O in 100 g Lösung	Moleküle H_2O auf 1 Mol. KOH n	Molekulargewicht KOH, nH_2O	Specif. Wärme	Molekularwärme C	Molekularwärme des Wassers nH_2O C_1	Unterschied $C - C_1$
32,72	4,86	143,5	0,697	100,0	87,5	+ 12,5
25,48	7,13	184,3	0,737	135,8	128,3	+ 7,5
17,60	11,72	267,0	0,780	210,2	211,0	— 0,8
14,98	14,35	314,3	0,807	253,6	258,5	— 4,9
11,16	20,28	421,0	0,845	355,7	365,0	— 9,3
9,85	23,40	477,2	0,859	409,9	421,2	— 11,3
7,78	30,44	603,9	0,833	533,3	548,0	— 14,7
6,28	38,48	742,6	0,900	673,8	692,6	— 18,8

$$\text{Molekularwärme } C = 18n - 28{,}08 + \frac{421{,}11}{n} - \frac{1027{,}74}{n^2}.$$

[1]) H. Hammerl, a. a. O. — Diese allgemein anwendbare Formel ist eine Abänderung der ursprünglich von C. Marignac, Arch. phys. nat. (2) **39**, 238; Jahresber. für Chemie f. 1870, 106, aus seinen Untersuchungen für verdünnte Lösungen berechneten:

$$C = 18n - 28{,}93 + \frac{140}{n} - \frac{268}{n^2}.$$

[2]) Hammerl, Compt. rend. 1880, **90**, 694.

Specifische Wärme von Natronlösungen [1]).

Na_2O in 100 g Lösung	Moleküle H_2O auf 1 Mol. NaOH n	Molekulargewicht $NaOH, n H_2O$	Specif. Wärme	Molekularwärme C	Molekularwärme des Wassers $n H_2O$ C_1	Unterschied $C - C_1$
38,34	2,27	80,9	0,816	66,0	40,9	+ 25,1
25,54	4,52	121,4	0,852	103,5	81,4	+ 22,1
19,82	6,47	156,5	0,869	136,0	116,5	+ 19,5
14,40	9,74	215,3	0,886	190,8	175,3	+ 15,5
7,21	21,67	430,1	0,924	397,4	390,1	+ 7,3

$$\text{Molekularwärme } C = 18\,n - 0{,}43 + \frac{159{,}85}{n} - \frac{235{,}77}{n^2}.$$

Die nachfolgende Zusammenstellung der specifischen Wärmen wässeriger Lösungen [2]) enthält in der ersten Spalte die Anzahl n der Wassermoleküle, die als Lösungsmittel für 1 Molekül der Substanz dient; in der zweiten die specifische Wärme; in der dritten das Molekül der Lösung, welches als eine Summe der Molekulargewichte der gelösten Substanz und des auf 1 Molekül m der letzteren kommenden Lösungsmittels, also als $m + n \,.\, 18$ angegeben ist, weil dadurch die Vergleichung mit den in der vierten Spalte enthaltenen Producten dieser Zahlen in die specifische Wärme erleichtert wird. Die fünfte Spalte enthält die Anzahl Wärmeeinheiten, um welche das gefundene Product in der vierten Spalte grösser ist als die Wärmemenge, welche die als Lösungsmittel dienende Wassermenge zur Erwärmung erfordern würde. Das specifische Gewicht steht in der sechsten Spalte; die siebente enthält den Quotienten dieser Grösse in das Molekulargewicht der Lösung, oder mit anderen Worten das Molekularvolum der Lösung; die achte giebt an, um wie viel dieses Volum grösser ist als dasjenige des Lösungswassers. Die specifischen Wärmen und specifischen Gewichte gelten für die Temperatur von 18^0.

[1]) Hammerl, Compt. rend. 1880, **90**, 695.
[2]) J. Thomsen, Pogg. Ann. **142**, 337; Jahresber. für Chemie f. 1870, 95.

Specifische Wärme wässeriger Lösungen:

n	Specif. Wärme	Molekül	Molekularwärme	Differenz	Specif. Gewicht	Molekularvolum	Differenz
Schwefelsäure, $SO_3 + nH_2O$:							
5	0,545	80 + 90	92,7	+ 2,7	1,4722	115,5	+ 25,5
10	0,700	80 + 180	182,0	+ 2,0	1,2870	202,0	+ 22,0
20	0,821	80 + 360	361,2	+ 1,2	1,1593	379,6	+ 19,6
50	0,918	80 + 900	900	0	1,0692	916,6	+ 16,6
100	0,956	80 + 1800	1797	— 3	1,0355	1815,5	+ 15,5
200	0,977	80 + 3600	3595	— 5	1,0180	3615,4	+ 15,4
Salpetersäure, $NO_3H + nH_2O$:							
10	0,768	63 + 180	186,6	+ 6,6	1,1542	210,5	+ 30,5
20	0,849	63 + 360	359,1	— 0,9	1,0851	389,8	+ 29,8
50	0,930	63 + 900	896	— 4	1,0360	929,5	+ 29,5
100	0,963	63 + 1800	1794	— 6	1,0185	1829,2	+ 29,2
200	0,982	63 + 3600	3597	— 3	1,0094	3629,0	+ 29,0
Chlorwasserstoffsäure, $HCl + nH_2O$:							
10	0,749	36,5 + 180	162,2	— 17,8	1,0832	199,9	+ 19,9
20	0,855	36,5 + 360	338,9	— 21,9	1,0456	379,2	+ 19,2
50	0,932	36,5 + 900	873	— 27	1,0193	918,8	+ 18,8
100	0,964	36,5 + 1800	1770	— 30	1,0100	1818,5	+ 18,5
200	0,979	36,5 + 3600	3561	— 39	1,0052	3617,7	+ 17,7
Weinsäure, $C_4H_6O_6 + nH_2O$:							
10	0,745	150 + 180	246	+ 66	1,2409	265,9	+ 85,9
25	0,856	150 + 450	513	+ 63	1,1229	534,3	+ 84,3
50	0,911	150 + 900	957	+ 57	1,0677	983,4	+ 83,4
100	0,952	150 + 1800	1856	+ 56	1,0358	1882,5	+ 82,5
200	0,975	150 + 3600	3656	+ 56	1,0186	3681,3	+ 81,3

n	Specif. Wärme	Molekül	Molekularwärme	Differenz	Specif. Gewicht	Molekularvolum	Differenz
			Natronhydrat, $NaOH + nH_2O$:				
7½	0,847	40 + 135	148,2	+ 13,2	1,2576	139,2	+ 4,2
15	0,878	40 + 270	272,2	+ 2,2	1,1450	270,7	+ 0,7
30	0,919	40 + 540	533	— 7	1,0782	537,9	— 2,1
50	0,942	40 + 900	885	— 15	1,0486	896,4	— 3,6
100	0,968	40 + 1800	1781	— 19	1,0246	1795,9	— 4,1
200	0,983	40 + 3600	3578	— 22	1,0124	3594,8	— 5,2
			Kalihydrat, $KOH + nH_2O$:				
30	0,876	56 + 540	522	— 18	1,0887	547,5	+ 7,5
50	0,916	56 + 900	876	— 24	1,0550	906,3	+ 6,3
100	0,954	56 + 1800	1770	— 30	1,0284	1804,9	+ 4,9
200	0,975	56 + 3600	3565	— 35	1,0144	3604,1	+ 4,1
			Ammoniumoxydhydrat, $NH_4,OH + nH_2O$:				
30	0,997	35 + 540	573	+ 33	0,9878	582,1	+ 42,1
50	0,999	35 + 900	934	+ 34	0,9927	941,9	+ 41,9
100	0,999	35 + 1800	1833	+ 33	0,9967	1841,2	+ 41,2
			Chlornatrium, $NaCl + nH_2O$:				
10	0,791	58,5 + 180	188,5	+ 8,5	1,1872	200,9	+ 20,9
20	0,863	58,5 + 360	361,0	+ 1,0	1,1033	379,3	+ 19,3
30	0,895	58,5 + 540	536	— 4	1,0718	558,4	+ 18,4
50	0,931	58,5 + 900	892	— 8	1,0444	917,8	+ 17,8
100	0,962	58,5 + 1800	1788	— 12	1,0234	1816,1	+ 16,1
200	0,978	58,5 + 3600	3578	— 22	1,0118	3616,0	+ 16,0
			Chlorkalium, $KCl + nH_2O$:				
15	0,761	74,6 + 270	262,4	— 7,6	1,1468	300,4	+ 30,4
30	0,850	74,6 + 540	522,4	— 17,4	1,0800	569,0	+ 29,0
50	0,904	74,6 + 900	881	— 19	1,0496	928,2	+ 28,2
100	0,948	74,6 + 1800	1775	— 25	1,0258	1827,3	+ 27,3
200	0,970	74,6 + 3600	3565	— 35	1,0136	3625,0	+ 25,0

n	Specif. Wärme	Molekül	Mole-kular-wärme	Diffe-renz	Specif. Gewicht	Mole-kular-volum	Diffe-renz
			Chlorammonium, $NH_4 . Cl + n H_2O$:				
7½	0,760	53,5 + 135	143,3	+ 8,3	1,0718	175,9	+ 40,9
10	0,778	53,5 + 180	181,6	+ 1,6	1,0664	219,0	+ 39,0
25	0,881	53,5 + 450	443,6	— 6,4	1,0314	488,2	+ 38,2
50	0,937	53,5 + 900	893	— 7	1,0167	937,8	+ 37,8
100	0,966	53,5 + 1800	1791	— 9	1,0086	1837,7	+ 37,7
200	0,982	53,5 + 3600	3588	— 12	1,0044	3637,6	+ 37,6
			Salpetersaures Natron, $NaNO_3 + n N_2O$:				
10	0,769	85 + 180	203,8	+ 23,8	1,2474	212,5	+ 32,5
25	0,863	85 + 450	461,7	+ 11,7	1,1137	480,4	+ 30,4
50	0,918	85 + 909	904	+ 4	1,0600	929,2	+ 29,2
100	0,950	85 + 1800	1791	— 9	1,0311	1828,2	+ 28,2
200	0,975	85 + 3600	3593	— 7	1,0160	3627,0	+ 27,0
			Salpetersaures Kali, $KNO_3 + n H_2O$:				
25	0,832	101 + 450	458,4	+ 8,4	1,1228	490,7	+ 40,7
50	0,991	101 + 900	902	+ 2	1,0651	939,8	+ 39,8
100	0,942	101 + 1800	1791	— 9	1,0336	1839,2	+ 39,2
200	0,966	101 + 3600	3575	— 25	1,0173	3638,3	+ 38,3
			Salpetersaures Ammoniak, $NH_4 . NO_3 + n H_2O$:				
5	0,697	80 + 90	118,7	+ 28,7	1,2046	141,1	+ 51,1
20	0,859	80 + 360	378,0	+ 18	1,0743	409,6	+ 49,6
50	0,929	80 + 900	910	+ 10	1,0331	948,6	+ 48,6
100	0,962	80 + 1800	1808	+ 8	1,0180	1846,8	+ 46,8
			Kohlensaures Natron, $Na_2O . CO_2 + n H_2O$:				
50	0,896	106 + 900	901	+ 1	1,1131	903,8	+ 3,8
100	0,933	106 + 1800	1778	— 22	1,0593	1799,3	— 0,7
200	0,958	106 + 3600	3550	— 50	1,0306	3596,0	— 4,0
			Schwefelsaures Natron, $Na_2O . SO_3 + n H_2O$:				
65	0,892	142 + 1170	1170	0	1,1010	1191,6	+ 21,6
100	0,920	142 + 1800	1787	— 13	1,0675	1819,5	+ 19,2
200	0,955	142 + 3600	3574	— 26	1,0350	3615,4	+ 15,4

n	Specif. Wärme	Molekül	Molekularwärme	Differenz	Specif. Gewicht	Molekularvolum	Differenz
Schwefelsaures Ammoniak, $Am_2O . SO_3 + nH_2O$:							
30	0,820	132 + 540	551	+ 11	1,1148	602,8	+ 62,8
50	0,871	132 + 900	899	— 1	1,0774	957,6	+ 57,6
100	0,924	132 + 1800	1785	— 15	1,0420	1854,1	+ 54,1
200	0,959	132 + 3600	3576	— 21	1,0214	3653,8	+ 53,8
Schwefelsaure Magnesia, $MgO . SO_3 + nH_2O$:							
20	0,744	120 + 360	357	— 3	1,2864	373,1	+ 13,1
50	0,857	120 + 900	874	— 26	1,1253	906,4	+ 6,4
100	0,917	120 + 1800	1761	— 39	1,0649	1803,0	+ 3,0
200	0,952	120 + 3600	3541	— 59	1,0334	3599,8	— 0,2
Essigsaures Natron, $NaO . C_2H_3O + nH_2O$:							
20	0,884	82 + 360	391	+ 31	1,0993	402,1	+ 42,1
50	0,938	82 + 900	921	+ 21	1,0442	940,4	+ 40,4
100	0,965	82 + 1800	1817	+ 17	1,0230	1839,7	+ 39,7
200	0,983	82 + 3600	3620	+ 20	1,0120	3638,3	+ 38,3
$m + 200\,H_2O$:							
KBr	0,962	119 + 3600	3578	— 22	1,0236	3633	+ 33
AmBr	0,968	98 + 3600	3580	— 20	1,0154	3642	+ 42
NaJ	0,954	150 + 3600	3578	— 22	1,0318	3634	+ 34
KJ	0,950	166 + 3600	3578	— 22	1,0355	3644	+ 44
AmJ	0,963	145 + 3600	3606	+ 6	1,0248	3654	+ 54
$BaCl_2$	0,932	208 + 3600	3549	— 51	1,0502	3626	+ 26
$CaCl_2$	0,957	111 + 3600	3551	— 49	1,0253	3619	+ 19
K_2O, SO_3	0,940	174 + 3600	3548	— 52	1,0380	3636	+ 36
ZnO, SO_3	0,947	161 + 3600	3562	— 38	1,0455	3598	— 2
FeO, SO_3	0,951	152 + 3600	3578	— 32	1,0413	3603	+ 3
CuO, SO_3	0,953	159 + 3600	3583	— 17	1,0444	3999	— 1
BaO, N_2O_5	0,933	261 + 3600	3602	+ 2	1,0584	3648	+ 48
PbO, N_2O_5	0,919	331 + 3600	3613	+ 13	1,0771	3649	+ 49

Das als Molekularwärme der Flüssigkeit bezeichnete Product der specifischen Wärme in das Molekulargewicht in der vierten Spalte giebt diejenige Wärmemenge, welche nöthig ist, um das Molekül um einen Grad zu erwärmen. Die Zahlen drücken auch das calorische Aequivalent der Flüssigkeit aus, oder diejenige Wassermenge, welche zur Erwärmung dieselbe Wärmemenge erfordert, als das Molekül der Lösung. Das calorische Aequivalent der Flüssigkeit weicht in der Mehrzahl von Fällen nur wenig von der in der Flüssigkeit enthaltenen Wassermenge ab. So zeigt z. B. die Schwefelsäure mit 5 Molekülen Wasser ein calorisches Aequivalent von 92,7, während das in der Lösung enthaltene Wasser 90 beträgt und das Molekül selbst 170 wiegt; mit anderen Worten, eine Lösung von 80 g wasserfreier Schwefelsäure in 90 g Wasser erfordert zur Erwärmung nur so viel Wärme als 92,7 g Wasser. Bei einer Säure mit 50 Molekülen Wasser ist das calorische Aequivalent eben gleich der Wassermenge $50 . 18 = 900$. Wird aber die Säure noch stärker verdünnt, so tritt die merkwürdige Erscheinung ein, dass die Lösung ein geringeres calorisches Aequivalent besitzt, als der in ihr enthaltenen Wassermenge entspricht. Die Zahlen der fünften Spalte, welche diese Differenzen zwischen dem calorischen Aequivalent der Lösung und der in ihr enthaltenen Wassermenge ausdrücken, sind deshalb gewöhnlich anfangs positiv, bei stärkerer Verdünnung aber negativ. In einzelnen Fällen, wie bei der Chlorwasserstoffsäure und dem Kalihydrat, sind die Zahlen schon von Anfang an negativ; es bedarf z. B. die 10 Moleküle Wasser enthaltende Chlorwasserstoffsäure 10 Proc. weniger Wärme zur Erwärmung, als das in ihr enthaltene Wasser. In anderen Fällen sind die Differenzen durchgehend positiv, aber doch in abnehmender Grösse bei stärkerem Verdünnungsgrade.

Aus den specifischen Gewichten geht übereinstimmend mit den älteren Erfahrungen hervor, dass, wenn eine wässerige Lösung mit Wasser gemischt wird, eine Contraction entsteht, z. B. 270,7 Volume Natronlösung von der Zusammensetzung $NaO + 15 H_2O$ mit 15 Molekülen oder 270 Volumen Wasser gemischt geben nicht 540,7, sondern 537,9 Volume. Aus den Untersuchungen der specifischen Wärme geht hervor, dass, wenn eine wässerige Lösung mit Wasser gemischt wird, eine Lösung entsteht, deren Molekularwärme geringer ist als die Summe der Molekularwärmen der gemischten Flüssigkeiten; die genannte Natronlösung bedarf z. B. zur Erwärmung 272,7 Wärmeeinheiten, gemischt mit 270 g Wasser bedarf sie zur Erwärmung nicht 542,7, sondern nur 533 Wärmeeinheiten. Das Molekularvolum und die Molekularwärme solcher Mischungen sind demnach stets geringer als die Summen der entsprechenden Werthe ihrer Bestandtheile; nur beim Ammoniumoxydhydrat sind die Differenzen so klein, dass sie nicht entscheidend sind.

Beim Mischen von Lösungen verschiedener Körper, wie Säuren und Alkalien, tritt sowohl eine Aenderung des Volums als der Molekularwärme ein; auch zeigt sich ein genauer Zusammenhang der Erscheinungen.

Aus den oben gefundenen Molekularwärmen und Molekularvolumen der Schwefel-, Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure, des Natron-, Kali- und Ammoniumoxydhydrats und der aus diesen Körpern gebildeten neun Salze zeigt sich einerseits, dass die bei der Neutralisation entstandene Lösung eine grössere Wärmemenge zu ihrer Erwärmung erfordert als die getrennten Lösungen, wenn die Lösungen ein Natrium- oder Kaliumsalz bilden, dagegen eine geringere Wärmemenge, wenn die Basis Ammoniumhydrat ist; und andererseits, dass bei der Neutralisation des Kali und Natron eine Ausdehnung stattfindet, bei der Neutralisation des Ammoniaks dagegen eine Contraction. Die Uebereinstimmung ist so überraschend und so deutlich, dass bezüglich des innigen Zusammenhanges der specifischen Wärme und des specifischen Gewichtes der wässerigen Lösungen durchaus kein Zweifel obwalten kann.

Specifische Wärme von Salzlösungen[1]).

1. Specifische Wärme der Kochsalzlösungen:

Salz-Proc. . .	5	10	15	20	25	30	33,6	35
Specif. Wärme	0,9306	0,8909	0,8606	0,8304	0,8079	0,7897	0,7752	0,7713

2. Specifische Wärme der Chlorkaliumlösungen:

Salz-Proc. . .	4	8	12	16	20	24	28	32
Specif. Wärme	0,9558	0,9140	0,8876	0,8503	0,8195	0,7935	0,7680	0,7476

3. Specifische Wärme der Chlorammoniumlösungen:

Salz-Proc. . .	10	20	30	37
Specif. Wärme	0,9100	0,8403	0,7946	0,7644

4. Specifische Wärme der Lösungen des schwefelsauren Natrons:

Salz-Proc. . .	40	30	25	20	15	10
Specif. Wärme	0,8074	0,8320	0,8523	0,8704	0,8959	0,9253

[1]) J. H. Schüller, Pogg. Ann. **136**, 70, 235; Jahresber. für Chemie f. 1869, 93.

5. Specifische Wärme der Jodnatriumlösungen:

Salz-Proc. . .	40	30	2	10
Specif. Wärme	0,7343	0,7811	0,8408	0,9135

6. Specifische Wärme der Lösungen des salpetersauren Natrons:

Salz-Proc. . .	50	40	30	20	10
Specif. Wärme	0,7673	0,7998	0,8341	0,8768	0,9320

7. Specifische Wärme der Lösungen des salpetersauren Kalis:

Salz-Proc. . .	30	20	10
Specif. Wärme	0,8090	0,8589	0,9182

Irgend eine Beziehung zwischen den specifischen Wärmen der Lösungen und den sonstigen Eigenschaften der Salze lasse sich nicht erkennen.

Nachfolgende Tabellen enthalten Werthe für die specifische Wärme von Salzlösungen[1]) im Vergleich mit derjenigen des Wassers zwischen den nämlichen Temperaturgrenzen.

[1]) C. Marignac, Arch. phys. nat. (2) 55, 113 bis 135; Ann. chim. phys. (5) 8, 410; Jahresber. für Chemie f. 1876, 68.

Chloride, Bromide, Jodide.

Formel	Aeq.	Specifische Wärme			Molekularwärme			Temperatur
		50 Aq.	100 Aq.	200 Aq.	50 Aq.	100 Aq.	200 Aq.	
H_2Cl_2	72,9	0,8787	0,9336	0,9650	855	1749	3544	20 bis 24
K_2Cl_2	149,2	0,8312	0,9032	0,9483	872	1760	3555	17 „ 22
		0,8344	0,9055	0,9490	876	1765	3558	20 „ 51
K_2Br_2	238,2	0,7691	0,8643	0,9250	875	1762	3550	20 „ 51
K_2J_2	332	0,7153	0,8301	0,9063	881	1770	3563	20 „ 51
Na_2Cl_2	117	0,8760	0,9280	0,9596	891	1779	3566	16 „ 20
		0,8779	0,9304	0,9623	893	1783	3577	22 „ 52
Na_2Br_2	206	0,8092	0,8864	0,9388	895	1778	3573	20 „ 52
Na_2J_2	300	0,7490	0,8499	0,9174	899	1785	3578	20 „ 51
$N_2H_8Cl_2$	106,9	0,8850	0,9382	0,9670	891	1789	3585	20 „ 52
$CaCl_2$	110,9	0,8510	0,9154	0,9554	860	1749	3546	20 „ 25
		0,8510	0,9174	0,9550	860	1753	3544	21 „ 51
$SrCl_2$	158,4	0,8143	0,8942	0,9430	862	1751	3544	21 „ 26
		0,8165	0,8950	0,9424	864	1753	3542	19 „ 51
$BaCl_2$	208	0,7799	0,8751	0,9319	864	1757	3549	22 „ 27
		0,7805	0,8762	0,9325	865	1759	3551	21 „ 52
$MgCl_2$	95,4	0,8607	0,9245	0,9581	857	1752	3540	18 „ 23
		0,8665	0,9235	0,9594	862	1750	3545	22 „ 52
$MnCl_2$	125,9	0,8510	0,9154	0,9526	873	1763	3549	19 „ 52
$NiCl_2$	130	0,8310	0,9017	0,9451	856	1740	3525	24 „ 55
$CuCl_2$	134,2	0,8642	0,9200	0,9563	894	1778	3571	19 „ 51
$ZnCl_2$	136,3	0,8842	0,9330	0,9590	916	1807	3583	19 „ 51

		10 Aq.	15 Aq.	25 Aq.	10 Aq.	15 Aq.	25 Aq.	
$N_2H_8Cl_2$	106,9	„	„	0,8134	„	„	453	20 „ 52
$CaCl_2$	110,9	0,6176	0,6741	0,7538	179,6	256,7	422,8	21 „ 51
$MgCl_2$	95,4	„	0,6824	0,7716	„	249,4	421	22 „ 52
$NiCl_2$	130	„	„	0,7351	„	„	426,4	24 „ 55
$CuCl_2$	134,2	0,6241	„	0,7790	196,1	„	455	19 „ 51
$ZnCl_2$	136,3	0,6212	0,7042	0,7960	196,5	286,1	466,7	19 „ 51

Nitrate.

Formel	Aeq.	Specifische Wärme 50 Aq.	Specifische Wärme 100 Aq.	Specifische Wärme 200 Aq.	Molekularwärme 50 Aq.	Molekularwärme 100 Aq.	Molekularwärme 200 Aq.	Temperatur
H_2O, N_2O_5 . . .	126	0,8752	0,9273	0,9618	898	1786	3584	21 bis 52
K_2O, N_2O_5 . . .	202,4	0,8320	0,9005	0,9430	917	1803	3586	18 „ 23
		0,8335	0,9028	0,9475	919	1808	3603	22 „ 52
Na_2O, N_2O_5 . . .	170,2	0,8692	0,9220	0,9545	930	1816	3599	18 „ 23
		0,8712	0,9220	0,9576	932	1816	3610	22 „ 52
N_2H_8O, N_2O_5 . .	160	0,8797	0,9293	0,9610	932	1821	3614	20 „ 52
Ag_2O, N_2O_5 . . .	340	0,7505	0,8491	0,9131	931	1817	3598	25 „ 52
CaO, N_2O_5	164	0,8471	0,9116	0,9511	901	1790	3580	20 „ 25
		0,8463	0,9110	0,9510	900	1789	3580	21 „ 51
SrO, N_2O_5	211,5	„	0,8903	0,9400	„	1791	3583	21 „ 26
		0,8169	0,8905	0,9392	908	1791	3580	19 „ 51
BaO, N_2O_5 . . .	261	„	„	0,9304	„	„	3592	21 „ 26
		„	„	0,9294	„	„	3588	19 „ 51
PbO, N_2O_5 . . .	331	0,7507	0,8510	0,9162	924	1813	3602	21 „ 26
		0,7500	0,8507	0,9173	923	1813	3606	18 „ 51
MgO, N_2O_5 . . .	148,6	0,8501	0,9133	0,9546	891	1780	3578	17 „ 22
		0,8517	0,9145	0,9537	893	1782	3575	21 „ 52
MnO, N_2O_5 . . .	179	0,8320	0,9027	0,9473	898	1786	3580	19 „ 51
NiO, N_2O_5	183	0,8228	0,8949	0,9409	891	1772	3559	24 „ 55
CuO, N_2O_5 . . .	187,3	0,8256	0,8992	0,9475	898	1788	3588	18 „ 50
ZnO, N_2O_5 . . .	189,4	0,8234	0,8990	0,9461	897	1789	3585	20 „ 52

Formel	Aeq.	Specifische Wärme 10 Aq.	Specifische Wärme 15 Aq.	Specifische Wärme 25 Aq.	Molekularwärme 10 Aq.	Molekularwärme 15 Aq.	Molekularwärme 25 Aq.	Temperatur
H_2O, N_2O_5	126	0,7212	—	0,8043	220,7	—	463,3	21 „ 52
Na_2O, N_2O_5 . . .	170,2	—	0,7299	0,7946	—	321	492,6	22 „ 52
N_2H_8O, N_2O_5 . .	160	0,6942	0,7437	0,8090	236	319,8	493,5	20 „ 52
CaO, N_2O_5	164	0,6255	0,6856	0,7597	215,2	297,5	466,5	21 „ 51
MgO, N_2O_5 . . .	148,6	—	0,6777	0,7568	—	283,7	453	21 „ 52
NiO, N_2O_5	183	—	—	0,7171	—	—	454	24 „ 55
ZnO, N_2O_5 . . .	189,4	0,5906	0,6410	0,7176	218,2	294,5	459	20 „ 52

$H_2O, N_2O_5 + 5$ Aq.; specif. Wärme 0,6551; Molekularwärme 141,5.
$N_2H_8O, N_2O_5 + 5$ Aq.; specif. Wärme 0,6102; Molekularwärme 152,5.

Sulfate.

Formel	Aeq.	Specifische Wärme			Molekularwärme			Temperatur
		50 Aq.	100 Aq.	200 Aq.	50 Aq.	100 Aq.	200 Aq.	
H_2O, SO_3	98	0,9155	0,9545	0,9747	914	1812	3604	16 bis 20
K_2O, SO_3	174,2	„	0,8965	0,9434	„	1770	3560	18 „ 23
		„	0,9020	0,9463	„	1781	3571	19 „ 52
Na_2O, SO_3 . . .	142	0,8753	0,9250	0,9576	912	1796	3583	19 „ 24
		0,8784	0,9270	0,9596	915	1800	3591	21 „ 52
N_2H_8O, SO_3 . . .	132	0,8789	0,9330	0,9633	907	1802	3595	19 „ 51
MgO, SO_3	120,5	0,8654	0,9225	0,9547	883	1772	3552	19 „ 24
		0,8690	0,9230	0,9550	887	1773	3553	22 „ 52
MnO, SO_3	151	0,8440	0,9125	0,9529	887	1780	3574	19 „ 51
NiO, SO_3	155	0,8371	0,9102	0,9510	883	1779	3571	25 „ 56
CuO, SO_3	159,3	0,8411	0,9084	0,9503	891	1780	3572	18 „ 23
		0,8520	0,9148	0,9528	902	1792	3582	22 „ 53
ZnO, SO_3	161,4	0,8420	0,9106	0,9523	894	1786	3582	20 „ 52
GlO, SO_3	105,3	0,9009	0,9457	0,9703	906	1802	3595	21 „ 52
$Al^{2}/_{3}O, SO_3$. . .	114,3	0,9041	0,9465	0,9722	917	1812	3611	21 „ 53

Formel	Aeq.	Specifische Wärme 15 Aq.	Specifische Wärme 25 Aq.	Molekularwärme 15 Aq.	Molekularwärme 25 Aq.	Temperatur
Na_2O, SO_3 . . .	142	„	0,8191	„	485	21 bis 52
N_2H_8O, SO_3 . . .	132	0,7385	0,8030	297	467,3	19 „ 51
GlO, SO_3	105,3	„	0,8285	„	460	21 „ 52
$Al^{2}/_{3}O, SO_3$. . .	114,3	„	0,8400	„	474	21 „ 53

Chromate.

Formel	Aeq.	Specifische Wärme			Molekularwärme			Temperatur
		50 Aq.	100 Aq.	200 Aq.	50 Aq.	100 Aq.	200 Aq.	
H_2O, CrO_3	118,5	0,8962	0,9419	0,9698	913	1807	3606	21 bis 53
K_2O, CrO_3	194,8	0,8105	0,8896	0,9407	887	1775	3570	20 „ 51
Na_2O, CrO_3 . . .	162,6	0,8560	0,9134	0,9511	909	1793	3579	21 „ 52
N_2H_8O, CrO_3 . .	152,5	0,8767	0,9304	0,9630	923	1817	3613	22 „ 53
		10 Aq.	15 Aq.	25 Aq.	10 Aq.	15 Aq.	25 Aq.	
H_2O, CrO_3	118,5	0,6964	„	0,8251	207,9	—	469	21 bis 53
Na_2O, CrO_3 . . .	162,6	„	„	0,7810	„	„	478,4	21 „ 52
N_2H_8O, CrO_3 . .	152,5	—	—	0,7967	„	„	480	21 „ 52

Carbonate.

Formel	Aeq.	50 Aq.	100 Aq.	200 Aq.	50 Aq.	100 Aq.	200 Aq.	Temperatur
K_2O, CO_2	138,3	{0,8458	0,9104	0,9513	878	1765	3556	22 bis 27
		{0,8509	0,9157	0,9543	884	1775	3567	21 „ 52
Na_2O, CO_2 . . .	106,1	{0,9037	0,9409	0,9675	909	1793	3585	21 „ 26
		{0,9072	0,9435	0,9695	913	1798	3593	21 „ 52
		10 Aq.	15 Aq.	25 Aq.	10 Aq.	15 Aq.	25 Aq.	
K_2O, CO_2	138,3	0,6248	0,6831	0,7596	199	279	447	21 „ 52
Na_2O, CO_2	106,1	„	„	0,8649	„	„	481	21 „ 52

Phosphate, Arseniate, Pyrophosphate, Metaphosphate.

Formel	Aeq.	50 Aq.	100 Aq.	200 Aq.	50 Aq.	100 Aq.	100 Aq.	Temperatur
$\frac{1}{2}\left(P_2O_5, \begin{cases} Na_2O \\ 2H_2O \end{cases}\right)$	120	0,9070	0,9499	0,9704	925	1823	3610	24 bis 55
$\frac{1}{2}\left(As_2O_5, \begin{cases} Na_2O \\ 2H_2O \end{cases}\right)$	164	0,8707	0,9264	0,9595	926	1819	3611	26 „ 57
$\frac{1}{2}\left(P_2O_5, \begin{cases} 2Na_2O \\ H_2O \end{cases}\right)$	142	„	0,9345	0,9617	„	1815	3598	23 „ 54
$\frac{1}{2}\left(As_2O_5, \begin{cases} 2Na_2O \\ H_2O \end{cases}\right)$	186	0,8550	0,9112	0,9500	928	1809	3596	25 „ 56
$\frac{1}{2}(P_2O_5, 2Na_2O)$.	133	„	0,9375	0,9666	„	1812	3608	24 „ 55
$\frac{1}{2}(P_2O_5, Na_2O)$. .	102	0,9129	0,9525	0,9761	914	1811	3613	24 „ 55
		10 Aq.	15 Aq.	25 Aq.	10 Aq.	15 Aq.	25 Aq.	
$\frac{1}{2}\left(P_2O_5, \begin{cases} Na_2O \\ 2H_2O \end{cases}\right)$	120	„	„	0,8444	„	„	481,3	24 „ 55
$\frac{1}{2}\left(As_2O_5, \begin{cases} Na_2O \\ 2H_2O \end{cases}\right)$	164	„	„	0,7884	„	„	484	26 „ 57
$\frac{1}{2}(P_2O_5, Na_2O)$.	102	„	„	0,8495	„	„	469	24 „ 55

A c e t a t e[1]).

Formel	Aeq.	Specifische Wärme			Molekularwärme			Temperatur
		50 Aq.	100 Aq.	200 Aq.	50 Aq.	100 Aq.	200 Aq.	
$H_2O, C_4H_6O_3$. .	120	0,9568	0,9769	0,9874	976	1875	3673	21 bis 52
$K_2O, C_4H_5O_3$. .	196,3	0,8572	0,9170	0,9550	940	1831	3625	20 „ 51
$Na_2O, C_4H_6O_3$. .	164	0,9026	0,9414	0,9644	960	1849	3630	20 „ 25
		0,9037	0,9430	0,9687	962	1852	3646	19 „ 52
$CaO, C_4H_6O_3$. .	158	0,8914	0,9362	0,9670	943	1833	3634	20 „ 25
		0,8959	0,9392	0,9663	948	1839	3631	22 „ 52
$SrO, C_4H_6O_3$. . .	205,5	0,8505	0,9127	0,9513	940	1830	3620	20 „ 52
$BaO, C_4H_6O_3$. .	255	0,8166	0,8911	0,9396	943	1831	3622	19 „ 52
$PbO, C_4H_6O_3$. .	325	0,7925	0,8797	0,9322	971	1869	3659	21 „ 26
		0,7939	0,8808	0,9327	973	1872	3661	18 „ 51
$MgO, C_4H_6O_3$. .	142,6	0,9055	0,9473	0,9712	944	1840	3635	21 „ 52
$MnO, C_4H_6O_3$. .	173	0,8937	0,9371	0,9666	959	1849	3647	19 „ 52
$NiO, C_4H_6O_3$. .	177	0,8943	0,9366	0,9653	963	1852	3646	25 „ 56
$ZnO, C_4H_6O_3$. .	183,4	0,9138	0,9538	0,9730	990	1892	3681	19 „ 51

		5 Aq.	10 Aq.	25 Aq.	5 Aq.	10 Aq.	25 Aq.	
$H_2O, C_4H_6O_3$. .	120	0,7320	0,8220	0,9157	153,7	246,6	522	21 bis 52
$K_2O, C_4H_6O_3$. .	196,3	„	0,6391	0,7728	„	240,5	499,4	20 „ 51
$PbO, C_4H_6O_3$. .	325	„	„	0,6824	„	„	529	18 „ 51

O x a l a t e.

Formel	Aeq.	Specifische Wärme			Molekularwärme			Temperatur
		50 Aq.	100 Aq.	200 Aq.	50 Aq.	100 Aq.	200 Aq.	
H_2O, C_2O_3	90	0,9423	0,9653	0,9814	933	1824	3621	20 bis 52
K_2O, C_2O_3	166,3	0,8389	0,9083	0,9504	895	1786	3579	21 „ 52

[1]) $ZnO, C_4H_6O_3 + 30$ Aq.: specifische Wärme 0,8674, Molekularwärme 627. Diese Lösung bleibt in der Kälte übersättigt wie diejenige von Bleiacetat mit 25 Aeq. Wasser. Für E s s i g s ä u r e m o n o h y d r a t wurde gefunden: specifische Wärme 0,4932, Molekularwärme 59,2.

Die nachfolgende Zusammenstellung giebt in Zehnmillionteln die Zunahmen der specifischen Wärmen, wenn man von gewöhnlicher Temperatur zu einer um ungefähr 30^0 höher liegenden übergeht.

Substanzen	50 Aq.	100 Aq.	200 Aq.
K_2Cl_2	32	24	7
Na_2Cl_2	19	23	27
$CaCl_2$	0	20	— 4
$SrCl_2$	22	8	— 6
$BaCl_2$	6	11	6
$MgCl_2$	58	— 10	13
K_2O, N_2O_5	15	23	45
Na_2O, N_2O_5	20	0	31
CaO, N_2O_5	— 8	— 6	— 1
SrO, N_2O_5	"	— 2	— 8
BaO, N_2O_5	"	"	— 10
PbO, N_2O_5	— 7	— 3	11
MgO, N_2O_5	16	12	— 9
K_2O, SO_3	"	55	29
Na_2O, SO_3	31	20	20
MgO, SO_3	36	5	3
CuO, SO_3	109	64	25
$Na_2O, C_4H_6O_3$. . .	9	16	43
$CaO, C_4H_6O_3$	45	30	— 7
$PbO, C_4H_6O_3$	14	11	5
Mittel	25	16	11

Soweit diese Zahlen nicht innerhalb der Versuchsfehlergrenzen liegen, darf man sagen, dass die specifische Wärme von Salzlösungen mit der Temperatur stets zunimmt und die Mittelwerthe lehren ferner, dass diese Zunahme um so grösser ist, je concentrirter die Lösungen sind. Dabei ist zu bemerken, dass diese Zahlen nicht die wirkliche absolute Zunahme der specifischen Wärme ausdrücken, sondern den Betrag, um welchen diese Zunahme diejenige beim Wasser übertrifft, weil die vorstehend mitgetheilten Versuche immer die specifische Wärme der Lösungen geben im Vergleich mit derjenigen des Wassers zwischen den nämlichen Temperaturgrenzen.

Nach den gesammten Beobachtungen lässt sich unmöglich ein gewisser Grad von Parallelismus in den verschiedenen Reihen der Salze

verkennen. Die Basen ordnen sich am häufigsten in derselben Reihenfolge. Doch trifft man auch zahlreiche Ausnahmen. Die Versuche bestätigen für die meisten Salze die allseitige Beobachtung, dass die specifischen Wärmen der Salzlösungen weit unter der Summe der specifischen Wärmen der Bestandtheile, des Salzes und des Wassers für sich, stehen. Doch stellen sie fest, dass dies kein allgemein giltiges Gesetz ist, denn die meisten Acetate zeigen die umgekehrte Beziehung, insbesondere diejenigen des Zinks, des Bleies und des Nickels; die Lösungen der Essigsäure zeigen die gleiche Regelwidrigkeit.

In den nachverzeichneten specifischen Wärmen der Lösungen einiger Salzmischungen[1]) erscheinen die Unterschiede zwischen den Molekularwärmen der Lösungen und denjenigen ihrer Mischungen sehr gering und nicht über die Versuchsfehler hinausgehend.

Einzelne Lösungen				Gemischte Lösungen		
Molekularwärme				Specif. Wärme	Molekularw.	Temperatur
Na_2Cl_2 Na_2O, SO_3	+ 50 Aq. 50 „	893 915	1808	0,8810	1814	20 bis 50⁰
Na_2Cl_2 Na_2O, SO_3	100 „ 100 „	1783 1800	3583	0,9300	3589	20 „ 50
K_2Cl_2 K_2O, SO_3	100 „ 100 „	1760 1770	3530	0,8994	3530	17 „ 22
K_2Cl_2 K_2O, SO_3	200 „ 200 „	3555 3560	7115	0,9443	7104	17 „ 22
Na_2Cl_2 K_2Cl_2	50 „ 50 „	893 876	1769	0,8560	1769	21 „ 53
Na_2Cl_2 K_2Cl_2	100 „ 100 „	1783 1765	3548	0,9187	3552	21 „ 53
Na_2Cl_2 K_2Cl_2	200 „ 200 „	3577 3558	7135	0,9563	7140	21 „ 53
K_2O, SO_3 MgO, SO_3	100 „ 100 „	1770 1772	3542	0,9096	3542	20 „ 25
K_2O, SO_3 MgO, SO_3	200 „ 200 „	3560 3552	7112	0,9495	7116	20 „ 25
K_2O, SO_3 $Al_2O_3, 3SO_3$	100 „ 300 „	1770 5436	7206	0,9344	7212	24 „ 28
K_2O, SO_3 $Al_2O_3, 3SO_3$	200 „ 600 „	3560 10833	14393	0,9667	14420	24 „ 28

[1]) C. Marignac, auf S. 296 a. a. O.

Nachfolgend sind bezüglich einiger anderweitiger Lösungen noch einige Beobachtungen [1]) beigefügt.

Specifische Wärme der Lösungen von Zucker: $C_{12}H_{22}O_{11} + n Aq$:

n	c	p	C	$C - 18n$
25	0,7558	792	598,6	148,6
50	0,8425	1242	1046	146
100	0,9091	2142	1947	147
200	0,9500	3942	3745	145
400	0,9742	7542	7347	147

Specifische Wärme der Lösungen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff: $S + n CS_2$:

n	c	p	C	$C - 18{,}1n$
1	0,229	108	24,7	6,6
2	0,232	184	42,8	6,6
4	0,232	336	77,9	5,5
10	0,235	792	186,0	5,0

Specifische Wärme der Lösungen von Phosphor in Schwefelkohlenstoff: $P + n CS_2$:

n	c	p	C	$C - 18{,}1n$
1/4	0,219	50	10,9	6,4
1/2	0,222	69	15,3	6,3
1	0,225	107	24,2	6,1
2	0,229	183	41,9	5,7
4	0,2295	335	76,9	4,5

[1]) C. Marignac, Arch. phys. nat. (2) **39**, 240, 241, 242, 243; Jahresber. für Chemie f. 1870, 107.

Specifische Wärme der Lösungen von Jod in Schwefelkohlenstoff: $J + nCS_2$:

n	c	p	C	$C - 18{,}1\,n$
10	0,219	887	194	13
20	0,228	1647	376	14

Specifische Wärme einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff: $Br + CS_2$:

n	c	p	C
1	0,174	156	27,1

Alle diese letzteren Lösungen [1]) zeigen ein sehr verschiedenes Verhalten von den wässerigen Lösungen der Säuren und Salze. Die Molekularwärme der Brom-Schwefelkohlenstoff-Mischung ist genau die Summe der Molekularwärmen der beiden gemischten Flüssigkeiten. Ebenso löst sich das Jod in Schwefelkohlenstoff ohne merkliche Verringerung seiner specifischen Wärme im geschmolzenen Zustande. Kommt eine Verringerung vor, wie für den Schwefel und Phosphor, so bewegt sie sich in engen Grenzen und niemals wird die Molekularwärme der Lösungen geringer als diejenige des Lösungsmittels allein. — Indem Marignac erwähnt, dass die Wärmecapacität einer Alkohol-Wasser-Mischung grösser ist als diejenige der Bestandtheile (siehe S. 281) und dass nach obigen Untersuchungen die Zuckerlösungen eine derjenigen der Bestandtheile gleiche Wärmecapacität besitzen, hält er die Verringerung der Wärmecapacität einer Lösung beim Zumischen von Wasser für eine sehr allgemeine Thatsache, und ist geneigt, die Aenderung der Wärmecapacität mit der Temperatur einer Aenderung der chemischen Constitution zuzuschreiben.

Die specifische Wärme c der nachbenannten Salze ist durch die folgenden Formeln gegeben, welche innerhalb der beigeschriebenen Procentgehalte pg der Lösungen gelten [2]).

[1]) C. Marignac, Arch. phys. nat. (2) **39**, 241 bis 249; Jahresber. für Chemie f. 1870, 107.

[2]) A. Winkelmann, Pogg. Ann. 1873, **149**, 1 bis 32; Jahresber. für Chemie f. 1873, 61.

Chlornatrium:

$$c = 0{,}99608 - 0{,}01079\ pg + 0{,}000137\ pg^2.$$

Natriumnitrat:

$$c = 1{,}0015 - 0{,}01066\ pg + 0{,}000161\ pg^2, \text{ von } pg = 3{,}03 \text{ bis } pg = 19{,}19,$$
$$c = 0{,}9410 - 0{,}004\ pg, \text{ von } pg = 25{,}03 \text{ bis } pg = 40{,}06,$$
$$c = 0{,}8703 - 0{,}002233\ pg, \text{ von } pg = 40{,}06 \text{ bis } pg = 70{,}09.$$

Chlorkalium:

$$c = 0{,}9965 - 0{,}011491\ pg + 0{,}0001086\ pg^2, \text{ von } pg = 3{,}04 \text{ bis } pg = 29{,}4.$$

Kaliumnitrat:

$$c = 0{,}9979 - 0{,}01039\ pg + 0{,}000143\ pg^2, \text{ von } pg = 3{,}05 \text{ bis } pg = 19{,}80.$$

Chlorammonium:

$$c = 0{,}9962 - 0{,}01114\ pg - 0{,}000132\ pg^2, \text{ von } pg = 3{,}03 \text{ bis } pg = 25{,}00.$$

Ammoniumnitrat:

$$c = 0{,}9835 - 0{,}00618\ pg, \text{ von } pg = 3{,}04 \text{ bis } pg = 20{,}0,$$
$$c = 0{,}7925 + 0{,}008555\ pg - 0{,}0002575\ pg^2, \text{ von } pg = 20{,}0 \text{ bis } pg = 40{,}0.$$

Specifische Wärme von Flüssigkeiten zwischen 20° und dem Siedepunkte[1]).

1. Homologe Verbindungen.

Verbindung	Formel	Specif. Wärme	Molekularwärme	Siedepunkt	Barometerstand mm
Methylalkohol	CH_4O	0,6544	20,96	66,3°	753
Aethylalkohol	C_2H_6O	0,6587	30,31	78,1	753
Propylalkohol	C_3H_8O	0,6748	40,50	97,1	752
Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	0,6873	50,91	117	760
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	0,6877	60,54	129,7	760
Caprylalkohol	$C_8H_{18}O$	0,6776	87,54	177,8	760

[1]) M. A. von Reis, Ann. Phys. 1881, (2) **13**, 447 bis 465.

Verbindung	Formel	Specif. Wärme	Molekular-wärme	Siede-punkt	Barometer-stand mm
Propylaldehyd	$C_3 H_6 O$	0,5623	32,61	48,0⁰	760
Valeral	$C_5 H_{10} O$	0,5543	47,66	93,5	765
Oenanthol	$C_7 H_{14} O$	0,5516	62,88	152,0	749
Aceton	$C_3 H_6 O$	0,5622	32,60	56,3	760
Methylhexylketon . .	$C_8 H_{16} O$	0,5530	70,77	173	753
Ameisensäure	$C H_2 O_2$	0,5264	24,20	99	760
Essigsäure	$C_2 H_4 O_2$	0,5265	31,59	117,4	748
Buttersäure	$C_4 H_8 O_2$	0,5388	47,41	163	760
Isovaleriansäure . . .	$C_5 H_{10} O_2$	0,5487	55,96	173,2	760
Capronsäure	$C_6 H_{12} O_2$	0,5654	65,59	199,0	760
Benzol	$C_6 H_6$	0,4331	33,77	79,3	739
Toluol	$C_7 H_8$	0,4496	41,30	110,0	741
Aethylbenzol	$C_8 H_{10}$	0,4607	48,83	135,5	746
Mesitylen	$C_9 H_{12}$	0,4730	56,76	163,0	743
Amylen	$C_5 H_{10}$	0,5428	37,99	35,0	744
Caprylen	$C_8 H_{16}$	0,5514	61,75	123,0	743
Methylal	$C_3 H_8 O_2$	0,5061	38,46	42,3	760
Acetal	$C_6 H_{14} O_2$	0,5147	60,73	104	744
Acetylchlorid	$C_2 H_3 O Cl$	0,3577	27,89	51,2	760
Propionylchlorid . . .	$C_3 H_5 O Cl$	0,3763	34,62	79,3	760
Butyrylchlorid . . .	$C_4 H_7 O Cl$	0,3983	42,22	100,0	734
Valerylchlorid	$C_5 H_9 O Cl$	0,4101	50,42	114,0	726
Aethyldichloracetat .	$C_4 H_6 O_2 Cl_2$	0,3461	54,33	156,0	738
Aethyldichlorpropionat	$C_5 H_8 O_2 Cl_2$	0,3687	62,64	183,5	760
Anilin	$C_6 H_7 N$	0,5130	47,71	182,5	738
Orthotoluidin	$C_7 H_9 N$	0,5214	55,79	198,4	735
Chloral	$C_2 H Cl_3 O$	0,2581	37,68	97,5	750
Butylchloral	$C_4 H_5 Cl_3 O$	0,3116	53,82	165,5	750
Propyljodid	$C_3 H_7 J$	0,2002	34,03	101,7	741
Isobutyljodid	$C_4 H_9 J$	0,2275	41,86	120	745

2. Isomere Verbindungen.

Verbindung	Formel	Specif. Wärme	Molekular-wärme	Siede-punkt	Barometer-stand mm
Propylaldehyd	C_3H_6O	0,5623	32,61	48,0	760
Aceton		0,5622	32,60	56,3	760
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	0,5388	47,41	163	760
Isobuttersäure		0,5410	47,60	154	760
Butyrylchlorid	C_4H_7OCl	0,3983	41,22	100,0	734
Isobutyrylchlorid		0,3883	41,05	92,0	748
Aethylenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	0,3140	31,08	84,8	751
Aethylidenchlorid		0,3047	30,15	65,0	751
Propylbromid	C_3H_7Br	0,2624	32,26	70,5	740
Isopropylbromid		0,2620	32,20	61,5	760
Propylacetat	$C_5H_{10}O_2$	0,4886	49,84	102,0	760
Isovaleriansäure		0,5487	55,96	173,2	760
Allylalkohol	C_3H_6O	0,6569	38,08	97,0	750
Propylaldehyd		0,5623	32,60	48,0	760

3. Sonstige Verbindungen.

Verbindung	Formel	Specif. Wärme	Molekular-wärme	Siede-punkt	Barometer-stand mm
Allylalkohol	C_3H_6O	0,6567	38,08	97,0	750
Benzylalkohol	C_7H_8O	0,5344	58,71	204	743
Paraldehyd	$C_6H_{12}O_3$	0,4679	61,76	124	760
Orthoameisensäure	CH_4O_3	0,6374	40,79	108	748
Diallyl	C_6H_{10}	0,5270	43,21	58,5	744
Hexan	C_6H_{14}	0,5690	48,93	68,9	760
Allylacetat	$C_5H_8O_2$	0,4814	48,14	104,5	760
Aethylcinnamat	$C_{11}H_{12}O_2$	0,4620	81,31	267,5	741
Aethylhydrocinnamat	$C_{11}H_{14}O_2$	0,4808	85,58	244,8	738
Aethyloxalat	$C_6H_{10}O_4$	0,4632	67,62	184	741
Aethylcarbonat	$C_5H_{10}O_3$	0,4751	56,06	126,0	748
Acetessigester	$C_6H_{10}O_3$	0,4910	63,83	180,9	754

Verbindung	Formel	Specif. Wärme	Molekular-wärme	Siede-punkt	Barometer-stand mm
Aethyltrichloracetat .	$C_4H_5Cl_3O_2$	0,3035	57,66	166,0	738
Benzoylchlorid . . .	C_7H_5OCl	0,3538	49,53	194,0	742
Allylchlorid	C_3H_5Cl	0,3984	30,26	45,4	760
Propylchlorid	C_3H_7Cl	0,4042	31,60	47,6	760
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	0,3426	38,37	132,3	760
Brombenzol	C_6H_5Br	0,2523	39,60	154,8	742
Triäthylamin	$C_6H_{15}N$	0,5376	54,30	88,5	737
Mesityloxyd	$C_6H_{10}O$	0,5130	50,27	131,5	751
Furfurol	$C_5H_4O_2$	0,4312	41,39	161,6	754

Nach diesen Tabellen ist die Differenz der Molekularwärme homologer flüssiger Verbindungen zwischen 20° und dem Siedepunkt recht regelmässig und zwar gleich 8,0. Eine Ausnahme machen die Alkohole, die eine verhältnissmässig hohe specifische Wärme haben und deshalb die Differenz 9,7 ergeben. Die isomeren flüssigen Verbindungen zeigen bei ähnlicher Constitution die gleiche Molekularwärme, dagegen bei unähnlicher Zusammensetzung verschiedene Molekularwärmen.

4. Specifische Wärme von Gasen.

Die specifischen Wärmen von Gasen wurden schon im Capitel IX, S. 76 bis 85 aufgeführt und erörtert.

Neuerdings ist jedoch für das Chlor-, Brom- und Jodgas ausser der specifischen Wärme auch das Verhältniss k der specifischen Wärme bei constantem Druck zu derjenigen bei constantem Volum direct bestimmt worden [1]). In der nachstehenden Tabelle bedeutet c_p und c_v die specifische Wärme bei constantem Druck und constantem Volum, wenn das Gas dem Gewichte nach mit Wasser verglichen wird; γ die specifische Wärme bei constantem Volum, wenn das Gas dem Volum nach mit Luft verglichen und die specifische Wärme der Luft bei constantem Volum = 0,1684 ist.

[1]) K. Strecker, Ann. Phys. 1881, (2) **13**, 20 bis 42.

Wärmecapacität des Chlor-, Brom- und Jodgases.

Gas	Dichte	k	c_p	c_v Regnault	c_p	γ
Chlor	2,4502	1,323	0,1155	0,1241	0,08731	0,2139
Brom . . .	5,54	1,293	0,05504	0,05552	0,04257	0,2358
Jod	8,716	1,294	0,03489	—	0,02697	0,2350

Zum Vergleiche sind in der nachfolgenden Tabelle für die zweiatomigen Gase die Werthe von k, γ und das Verhältniss der kinetischen Energie K der fortschreitenden Molekularbewegung zur gesammten im Gase vorhandenen Energie H zusammengestellt. Hiernach bilden die drei Gase Chlor, Brom und Jod durch ihr Verhalten in thermischer Beziehung unter den Gasen, deren Moleküle aus zwei Atomen bestehen, eine Gruppe für sich.

Wärmecapacität zweiatomiger Gase.

Gas	Molekularformel	Dichte	k	γ	$\frac{K}{H}$	k	γ	$\frac{K}{H}$
			Regnault			Masson		
Sauerstoff . . .	O_2	1,1056	1,402	0,171	0,60	1,401	0,172	0,60
Stickstoff . . .	N_2	0,9713	1,412	0,168	0,62	1,401	0,172	0,60
Wasserstoff . .	H_2	0,0692	1,412	0,167	0,62	1,401	0,172	0,60
Kohlenoxyd . .	CO	0,9673	1,411	0,168	0,62	1,409	0,169	0,61
Stickoxyd . . .	NO	1,0384	1,403	0,172	0,60	1,390	0,177	0,59
Chlorwasserstoff	ClH	1,2596	1,420	0,164	0,63	1,392	0,176	0,59
						Strecker		
Chlor	Cl_2	2,4502	1,294	0,235	0,44	1,323	0,214	0,48
Brom	Br_2	5,54	1,290	0,239	0,43	1,293	0,236	0,44
Jod	J_2	8,716	—	—	—	1,294	0,235	0,44

XXIII. Lösungswärmen.

Zur Bestimmung der Lösungswärme[1]) wurde eine gewogene Menge des reinen Salzes gelöst und die dabei stattfindende Wärmeentwickelung aus den Beobachtungen in folgender Weise abgeleitet: Bezeichnet s das Gewicht des zu lösenden Salzes, dessen Molekulargewicht m ausdrückt, a das zur Lösung benutzte Gewicht Wasser in Grammen, p den Wasserwerth des Calorimeters (5 bis 9,7 g), t_1 und t_2 die Temperatur des Wassers vor und nach der Lösung des Salzes, so ist die auf das Molekül berechnete Wärmeentwickelung R, welche sich auf das durch die benutzte Formel ausgedrückte Molekulargewicht in Grammen bezieht:

$$R = \frac{m}{s}(a + p)(t_2 - t_1).$$

Die zur Lösung eines Moleküls des Salzes benutzte Wassermenge war gewöhnlich 200 oder 400 Moleküle, je nachdem das Salz 1 oder 2 Aequivalent Methan enthält. — Für einzelne schwerlösliche Salze waren besondere Verfahren nöthig.

Die Lösungswärme lässt sich auch bestimmen als der Unterschied der Wärmeentwickelungen bei der Ueberführung einerseits des gelösten und andererseits des ungelösten Körpers in gleiche Endzustände. So z. B. hat man:

	Neutralisationswärme durch Natronlösung
1 Molekül Paramononitrophenol, ungelöst	4090
„ „ „ , gelöst	8927

Daraus ergiebt sich die Lösungswärme von 1 Molekül Paramononitrophenol zu 4090 — 8927 = — 4837 cal[2]).

So stimmt ferner die unmittelbare beobachtete Lösungswärme der Bernsteinsäure[3]) — 6400 überein mit der aus dem Unterschied der Neutralisationswärme der festen Säure (20 060 cal) und der gelösten Säure (26 400 cal) durch Kalilösung abgeleiteten Lösungswärme 20 060 — 26 400 = — 6340 cal.

[1]) Nach J. Thomsen, J. prakt. Chem. 1878, (2) **17**, 165, 169.

[2]) W. Louguinine, Compt. rend. **86**, 1393; Jahresber. für Chemie f. 1878, 96.

[3]) W. Chronstschoff, Compt. rend. **89**, 580, 581; Jahresber. für Chemie f. 1879, 108.

1. Lösungswärmen von Salzen und Verbindungswärmen mit Wasser.

In der nachstehenden Tabelle [1]) ist die Lösungswärme auf die durch die angegebene Molekularformel ausgedrückte Salzmenge bezogen. Die zweite Spalte enthält die Wassermenge der sich bildenden Lösung in Molekülen ausgedrückt; die zur Lösung der Salze benutzte Wassermenge ist demnach bei den wasserhaltigen Salzen um diejenige des Salzes geringer als bei der Lösung von wasserfreien Salzen. Die Versuchstemperatur entfernte sich nie weit von 18⁰. Die Lösungswärme der ein Molekül Wasser enthaltenden Sulfate von Natrium, Magnesium, Mangan, Zink, Kupfer und Cadmium ist aus den entsprechenden Versuchsresultaten durch Interpolation berechnet, weil der Wassergehalt dieser Salze etwas von einem Molekül abweicht.

Radikal	Formel	Wassermoleküle der Lösung	Lösungswärme bei 18⁰	Wassermoleküle im Salz, gemäss der Analyse
Wasserstoff	HCl	300	+ 17 310	—
	HBr	400	+ 19 940	—
	HJ	500	+ 19 210	—
Ammonium	NH_4Cl	200	— 3 880	—
	NH_4Br	200	— 4 380	—
	NH_4J	200	— 3 550	—
	NH_4NO_3	200	— 6 320	—
	$(NH_4)_2SO_4$	400	— 2 370	—
Hydroxylamin	NOH_4Cl	200	— 3 650	—
Platodiamin	$PtN_4H_{12}Cl_2, H_2O$	400	— 8 760	—
Triäthylsulfin	$SC_6H_{15}J$	267	— 5 750	—
Kalium	KCl	200	— 4 440	—
	KBr	200	— 5 080	—
	KJ	200	— 5 110	—
	KNO_3	200	— 8 520	—
	$KClO_3$	400	— 10 040	—

[1]) J. Thomsen, J. f. prakt. Chem. (2) **16**, 323 bis 341; **17**, 165 bis 183; Jahresber. für Chemie f. 1877, 120; f. 1878, 82.

Radikal	Formel	Wassermoleküle der Lösung	Lösungswärme bei 18°	Wassermoleküle im Salz, gemäss der Analyse
Kalium . . .	$KBrO_3$	200	— 9 760	—
	K_2CO_3	400	+ 6 490	—
	$K_2CO_3, \frac{1}{2}H_2O$. . .	400	+ 4 280	0,507
	$K_2CO_3, \frac{3}{2}H_2O$. . .	400	— 380	1,550
	K_2SO_4	400	— 6 380	—
	$K_2S_2O_6$	500	— 13 010	—
	$K_2S_3O_6$	500	— 12 460	—
	$K_2S_4O_6$	500	— 13 150	—
	$K_2Cr_2O_7$	400	— 16 700	—
	$K_2Mn_2O_8$	1000	— 20 790	—
Natrium . . .	$NaCl$	100	— 1 180	—
	$NaBr$	200	— 190	—
	$NaBr, 2H_2O$	300	— 4 710	—
	NaJ	200	+ 1 220	—
	$NaJ, 2H_2O$	300	— 4 010	—
	$NaNO_3$	200	— 5 030	—
	Na_2CO_3	400	+ 5 640	—
	Na_2CO_3, H_2O	400	+ 2 250	1,00
	$Na_2CO_3, 2H_2O$. . .	400	— 70	—
	$Na_2CO_3, 10H_2O$. .	400	— 16 160	10,03
	$Na_2S_2O_3, 5H_2O$. . .	400	— 11 370	—
	Na_2SO_4	400	+ 460	geschmolz. Salz
		400	+ 170	verwittertes Salz
	Na_2SO_4, H_2O	400	— 1 900	—
	$Na_2SO_4, 10H_2O$. .	400	— 18 760	10,00
	Na_2HPO_4	400	+ 5 640	—
	$Na_2HPO_4, 2H_2O$. .	400	— 390	—
	$Na_2HPO_4, 12H_2O$.	400	— 22 830	12,07
	$NaAmHPO_4, 4H_2O$	800	— 10 750	—
	$Na_2S_2O_6$	400	— 5 370	—
	$Na_2S_2O_6, 2H_2O$. . .	400	— 11 650	2,13
	$Na_4P_2O_7$	800	+ 11 850	—
	$Na_4P_2O_7, 10H_2O$. .	800	— 11 670	10,27

Radikal	Formel	Wasser-moleküle der Lösung	Lösungs-wärme bei 18°	Wassermoleküle im Salz, gemäss der Analyse
Lithium . . .	$LiCl$	230	+ 8 440	—
	$LiNO_3$	100	+ 300	—
	Li_2SO_4	200	+ 6 050	—
	Li_2SO_4, H_2O	400	+ 3 410	1,10
Thallium . .	$TlCl$	4500	— 10 100	—
	$TlNO_3$	300	— 9 970	—
	Tl_2SO_4	800	— 8 280	—
Silber	$AgNO_3$	200	— 5 440	—
	Ag_2SO_4	1400	— 4 480	—
	$Ag_2S_2O_6, 2H_2O$. . .	400	— 10 360	2,38
Baryum . . .	$BaCl_2$	400	+ 2 070	—
	$BaCl_2, 2H_2O$	400	— 4 930	1,98
	$BaBr_2$	400	+ 4 980	—
	$BaBr_2, 2H_2O$	400	— 4 130	2,00
	$BaJ_2, 7H_2O$	500	— 6 850	7,17
	$BaSO_4$	—	— 5 580	—
	BaN_2O_6	400	— 9 400	—
	$BaCl_2O_6, H_2O$. . .	600	— 11 240	—
	$BaS_2O_6, 2H_2O$. . .	400	— 6 930	2,00
	$Ba(PO_2H), H_2O$. .	800	+ 290	—
	$Ba(C_2H_5SO_4)_2, 2H_2O$	800	— 4 970	—
Strontium . .	$SrCl_2$	400	+ 11 140	—
	$SrCl_2, 6H_2O$	400	— 7 500	6,00
	$SrBr_2$	400	+ 16 110	—
	$SrBr_2, 6H_2O$	400	— 7 200	6,18
	SrN_2O_6	400	— 4 620	—
	$SrN_2O_6, 4H_2O$. . .	400	— 12 300	4,02
	$SrS_2O_6, 4H_2O$. . .	400	— 9 250	4,16
Calcium . . .	$CaCl_2$	300	+ 17 410	—
	$CaCl_2, 6H_2O$	400	— 4 340	6,07
	$CaBr_2$	400	+ 24 510	—
	$CaBr_2, 6H_2O$	400	— 1 090	—
	CaJ_2	400	+ 27 690	6,07
	CaN_2O_6	400	+ 3 950	—
	$CaN_2O_6, 4H_2O$. . .	400	— 7 250	4,20
	$CaS_2O_6, 4H_2O$. . .	400	— 7 970	4,14

Radikal	Formel	Wassermoleküle der Lösung	Lösungswärme bei 18⁰	Wassermoleküle im Salz, gemäss der Analyse
Magnesium	$MgCl_2$	800	+ 35 920	—
	$MgCl_2, 6H_2O$	400	+ 2 950	6,11
	$MgSO_4$	400	+ 20 280	—
	$MgSO_4, H_2O$	400	+ 13 300	—
	$MgSO_4, 7H_2O$	400	— 3 800	7,00
	$MgN_2O_6, 6H_2O$	400	— 4 220	6,06
	$MgS_2O_6, 6H_2O$	400	— 2 960	6,22
Zink	$ZnCl_2$	300	+ 15 630	—
	$ZnBr_2$	400	+ 15 030	—
	ZnJ_2	400	+ 11 310	—
	$ZnSO_4$	400	+ 18 430	—
	$ZnSO_4, H_2O$	400	+ 9 950	—
	$ZnSO_4, 7H_2O$	400	— 4 260	7,00
	$ZnN_2O_6, 6H_2O$	400	— 5 840	5,94
	$ZnS_2O_6, 6H_2O$	400	— 2 420	6,08
Cadmium	$CdCl_2$	400	+ 3 010	—
	$CdCl_2, 2H_2O$	400	+ 760	2,10
	$CdBr_2$	400	+ 440	—
	$CdBr_2, 4H_2O$	600	— 7 290	4,06
	CdJ_2	400	— 960	—
	$CdSO_4$	400	+ 10 740	—
	$CdSO_4, H_2O$	400	+ 6 050	—
	$CdSO_4, {}^8/_3 H_2O$	400	+ 2 660	2,66
	CdN_2O_6, H_2O	400	+ 4 180	1,00
	$CdN_2O_6, 4H_2O$	400	— 5 040	4,19
Quecksilber	$HgCl_2$	300	— 3 300	—
	$HgCl_4K_2, H_2O$	600	— 16 390	—
	$HgBr_4K_2$	660	— 9 750	—
	HgJ_4K_2	800	— 9 810	—
Kupfer	$CuCl_2$	600	+ 11 080	—
	$CuCl_2, 2H_2O$	400	+ 8 250	—
	$CuBr_2$	400	+ 4 210	1,99
	$CuSO_4$	400	+ 15 800	—
	$CuSO_4, H_2O$	400	+ 9 320	—
	$CuSO_4, 5H_2O$	400	— 2 750	5,00
	$CuN_2O_6, 6H_2O$	400	— 10 710	6,01
	$CuS_2O_6, 5H_2O$	400	— 4 870	5,00

Radikal	Formel	Wasser-moleküle der Lösung	Lösungs-wärme bei 18⁰	Wassermoleküle im Salz, gemäss der Analyse
Blei	$PbCl_2$	1800	— 6 800	—
	$PbBr_2$	2500	— 10 040	—
	PbN_2O_6	400	— 7 610	—
	$PbS_2O_6, 4H_2O$	400	— 8 540	4,14
Phosphor	PCl_3	1600	+ 65 140	—
	PCl_5	1900	+ 123 440	—
Arsen	$AsCl_3$	450	+ 17 580	—
Antimon	$SbCl_3$	750	+ 8 170	—
	$SbCl_5$	1100	+ 35 440	—
Gold	$AuCl_3$	900	+ 4 450	—
	$AuBr_3$	2000	— 3 760	—
	$AuCl_3, 2H_2O$	600	— 1 690	2,10
	$AuCl_4H, 4H_2O$	400	— 5 830	4,10
	$AuBr_4H, 5H_2O$	1000	— 11 400	5,28
Aluminium	Al_2Cl_6	2500	+ 153 690	—
Beryllium	$Be_2(SO_4)_3, 12H_2O$	1200	+ 3 300	12,00
Yttrium	$Y_2(SO_4)_3, 8H_2O$	1200	+ 10 680	8,04
Didym	$Di_2(SO_4)_3, 8H_2O$	1200	+ 6 320	8,82
Cerium	$Ce_2(SO_4)_3, 4{,}4H_2O$	1200	+ 16 130	4,38
Mangan	$MnCl_2$	350	+ 16 010	—
	$MnCl_2, 4H_2O$	400	+ 1 540	3,88
	$MnSO_4$	400	+ 13 790	—
	$MnSO_4, H_2O$	400	+ 7 840	—
	$MnSO_4, 5H_2O$	400	+ 40	5,02
	$MnS_2O_6, 6H_2O$	400	— 1 930	6,04
Eisen	$FeCl_2$	350	+ 17 900	—
	$FeCl_2, 4H_2O$	400	+ 2 750	—
	Fe_2Cl_6	2000	+ 63 360	—
	$FeSO_4, 7H_2O$	400	— 4 510	—
Kobalt	$CoCl_2$	400	+ 18 340	—
	$CoCl_2, 6H_2O$	400	— 2 850	5,80
	$CoSO_4, 7H_2O$	800	— 3 570	7,10
	$CoN_2O_6, 6H_2O$	400	— 4 960	6,08

Radikal	Formel	Wassermoleküle der Lösung	Lösungswärme bei 18⁰	Wassermoleküle im Salz, gemäss der Analyse
Nickel	$NiCl_2$	400	+ 19 170	—
	$Ni_2Cl_6, 6H_2O$	400	— 1 160	6,02
	$NiSO_4, 7H_2O$	800	— 4 250	7,03
	$NiN_2O_6, 6H_2O$	400	— 7 470	5,93
	$NiS_2O_6, 6H_2O$	400	— 2 420	6,08
Zinn	$SnCl_2$	300	+ 350	—
	$SnCl_4$	300	+ 29 920	—
	$SnCl_2, 2H_2O$	200	— 5 370	—
	$SnCl_4K_2, H_2O$	600	— 13 420	—
	$SnCl_6H_2$	800	— 3 380	—
Titan	$TiCl_4$	1600	+ 57 870	—
Silicium	$SiCl_4$	3000	+ 69 260	—
Palladium	$PdCl_4K_2$	800	— 13 630	—
	$PdCl_6K_2$	—	— 15 000	—
Platin	$PtCl_4K_2$	600	— 12 220	—
	$PtCl_4Am_2$	660	— 8 480	—
	$PtBr_4K_2$	800	— 10 630	—
	$PtCl_6K_2$	—	— 13 760	—
	$PtBr_6K_2$	2000	— 12 260	—
	$PtCl_6Na_2, 6H_2O$	900	— 10 630	5,98
	$PtBr_6Na_2, 6H_2O$	800	— 8 550	6,05
	$PtCl_6Na_2$	800	+ 8 540	—
	$PtBr_6Na_2$	600	+ 9 990	—

Die nachstehenden Lösungswärmen von Salzen [1]) sind auf die durch die beigeschriebene Formel ausgedrückten Salzmengen bezogen. Um von den Salzen der einwerthigen Säuren unter einander äquivalente Mengen zu bezeichnen, wurden Bruchtheile der durch das Atomgewicht ausgedrückten Mengen der in ihnen enthaltenen mehrwerthigen Metalle geschrieben. Bei den Versuchen wurde 1 Thl. Salz in 50 bis 100 Thln. Wasser gelöst und wurden alle Salze sowie die Hydrate derselben analysirt.

[1]) Berthelot, Compt. rend. 1873, 77, 26; Jahresber. f. Chem. f. 1873, 76.

1. Einbasische Salze.

Formiate		Acetate		Benzoate, Pikrate u. s. w.	
CH_2O_2, krystallisirt	− 2350	$C_2H_4O_2$, krystallisirt	− 2130	$C_7H_6O_2$ ungefähr	− 6500
CH_2O_2, flüssig	+ 80	$C_2H_4O_2$, flüssig gegen 23°	+ 240	$C_5H_{10}O_2$ (Pivalins.) fest	+ 340
—		$C_2H_4O_2$, flüssig, gegen 7°	+ 400	$C_6H_3(NO_2)_3O$	− 7100
$CHKO_2$, trocken	− 930	$C_2H_3KO_2$, trocken	+ 3270	$C_7H_5KO_2$	− 1480
—		$C_2H_3KO_2$, geschmolzen	+ 3210	$C_7H_5NaO_2$	+ 780
$CHNaO_2$, trocken	− 520	$C_2H_3NaO_2$, trocken	+ 4080	$C_7H_5NH_4O_2$	− 2690
$CHNH_4O_2$	− 2940	$C_2H_3NaO_2$, geschmolzen	+ 4230	—	
—		$C_2H_3NaO_2, 3H_2O$	− 4580	$C_5H_9KO_2$ (Pivalinat)	+ 7350
$CHCa\,{}^1/_2O_2$	+ 330	$C_2H_3Ca\,{}^1/_2O_2$	+ 3510	—	
—		$C_2H_3Ca\,{}^1/_2O_2, {}^1/_2H_2O$	+ 2680	$C_6H_2K(NO_2)_3O$	− 10 000
$CHSr\,{}^1/_2O_2$	+ 310	$C_2H_3Sr\,{}^1/_2O_2$	+ 2780	$C_6H_2Na(NO_2)_3O$	− 6 440
$CHSr\,{}^1/_2O_2, H_2O$	− 2730	$C_2H_3Sr\,{}^1/_2O_2, {}^1/_4H_2O$	+ 2630	$C_6H_2NH_4(NO_2)_3O$	− 8 700
$CHBa\,{}^1/_2O_2$	− 1200	$C_2H_3Ba\,{}^1/_2O_2$	+ 2620	—	
—		$C_2H_3Ba\,{}^1/_2O_2, {}^3/_2H_2O$	− 0410	MnO_4K, sehr rein	− 10 300
—		$C_2H_3Mn\,{}^1/_2O_2$	+ 6120	—	
—		$C_2H_3Mn\,{}^1/_2O_2, 2H_2O$	+ 0790	$NO_2Ba\,{}^1/_2$	− 2 480
$CHZn\,{}^1/_2O_2$	+ 1990	$C_2H_3Zn\,{}^1/_2O_2$	+ 4910	$NO_2Ba\,{}^1/_2, {}^1/_2H_2O$	− 4 300
—		$C_2H_3Zn\,{}^1/_2O_2, {}^1/_2H_2O$	+ 3180	—	
$CHZn\,{}^1/_2O_2, H_2O$	− 1200	$C_2H_3Zn\,{}^1/_2O_2, H_2O$	+ 2120	$CyKO$	− 5 170
$CHCu\,{}^1/_2O_2$	+ 260	$C_2H_3Cu\,{}^1/_2O_2$	+ 1210	$CyKS$ ungefähr	− 5 700
$CHCu\,{}^1/_2O_2, 2H_2O$	− 3920	$C_2H_3Cu\,{}^1/_2O_2, {}^1/_2H_2O$	+ 400	—	
$CHPb\,{}^1/_2O_2$	− 3450	$C_2H_3Pb\,{}^1/_2O_2$	+ 700	—	
—		$C_2H_3Pb\,{}^1/_2O_2, {}^3/_2H_2O$	− 2770	—	
—		$C_2H_3AgO_2$	− 4300	—	

Nitrate		Chloride		Bromide, Jodide, Cyanide u. s. w.	
NO_3K	— 8 290	KCl	— 4 190	KBr	— 5 450
NO_3Na	— 4 660	$NaCl$	— 1 080	$NaBr$	— 290
NO_3NH_4	— 6 200	NH_4Cl	— 4 000	$NaBr, 2H_2O$	— 4 450
$NO_3Ca\,{}^1/_2$	(?) — 1 600	—		KJ	— 5 320
$NO_3Ca\,{}^1/_2, 2H_2O$	— 3 810	—		NaJ	+ 1 300
$NO_3Sr\,{}^1/_2$	— 2 540	$Sr\,{}^1/_2Cl$	+ 5 480	$NaJ, 2H_2O$	— 3 980
$NO_3Sr\,{}^1/_2, {}^5/_2H_2O$	— 6 480	$Sr\,{}^1/_2Cl, 3H_2O$	— 3 650	KCy	— 2 860
$NO_3Ba\,{}^1/_2$	— 4 640	$Ba\,{}^1/_2Cl$	+ 820	NH_4Cy	— 4 360
—		$Ba\,{}^1/_2Cl, H_2O$	— 2 610	$Hg\,{}^1/_2Cy$	— 1 500
$NO_3Pb\,{}^1/_2$	— 4 110	$Pb\,{}^1/_2Cl$	— 2 000	—	
NO_3Ag	— 5 730	$Hg\,{}^1/_2Cl$	— 1 520	NH_3, H_2S, rein	— 3 250
—		$Sn\,{}^1/_2Cl, H_2O$	— 2 580	—	

2. Zweibasische Salze.

Sulfate		Oxalate		Tartrate	
SO_3	+ 37 300	—		—	
SH_2O_4, krystallisirt	+ 16 060	$C_2H_2O_4$	— 2 290	$C_4H_6O_6$	— 3 450
SH_2O_4, flüssig	+ 16 920	$C_2H_2O_4, 2H_2O$	— 8 490	—	
SO_4K_2	— 6 040	$C_2K_2O_4$	— 4 740	$C_4H_4K_2O_6$	— 3 560
SO_4KH	— 3 230	$C_2K_2O_4, H_2O$	— 7 730	$C_4H_4K_2O_6, \frac{1}{2}H_2O$	— 5 560
SO_4Na_2	+ 760	$C_2Na_2O_4$	— 4 300	$C_4H_4Na_2O_6$	— 1 120
$SO_4Na_2, 10H_2O$	— 18 100	C_2HNaO_4	— 5 600	$C_4H_4Na_2O_6, 2H_2O$	— 5 880
SO_4NaH	— 760	C_2HNaO_4, H_2O	— 9 500	$C_4H_5NaO_6$	— 5 660
$SO_4(NH_4)_2$	— 2 700	$C_2(NH_4)_2O_4$	— 7 980	$C_4H_5NaO_6, H_2O$	— 8 540
—		$C_2(NH_4)_2O_4, H_2O$	— 11 470	$C_4H_4NaKO_6$ ungefähr	— 1 870
—		—		$C_4H_4NaKO_6, 4H_2O$	— 12 340

Carbonate.

CO_3K_2	+ 6 540	CO_3KH	— 5 320
$CO_3K_2, \frac{3}{2}H_2O$	— 240	CO_3NaH	— 4 270
CO_3Na_2	+ 5 540	CO_3NH_4H	— 6 280

Lösungswärme des Kaliumperchlorats[1]).

ClO_4K + 100faches Gewicht Wasser bei 23° . . . — 12 130.

Lösungswärme des Kaliumjodats[2]).

JO_3K (kryst.) + 40fache Wassermenge	bei 12°	. . . —	6 050
JO_3K (1 Aeq. in 2 l) + gleiches Wasservolum	„ 13°	. . . —	360
JO_3K (1 Aeq. in 4 l) + „ „	„ „	. . . —	0
JO_3K, JO_3H (kryst.) + 40fache Wassermenge		. . . —	11 800

Lösungswärmen des Kalium-Chromats, -Dichromats, -Chlorochromats[3]).

$CrO_4K_2 + 543\,H_2O$ — 5 254 cal
$Cr_2O_7K_2 + 825\,H_2O$ — 17 169
$CrO_2, Cl, OK + 488\,H_2O$ — 4 650

Lösungswärme der Sulfide der Alkalimetalle[4]).

Substanz	Wassermenge	Temperatur	Lösungswärme
Na_2S	130 bis 140 Thle.	14,5°	+ 15 000
$Na_2S, 5H_2O$. . .	60 „ 120 „	17	— 6 600
$Na_2S, 9H_2O$. . .	60 „ 105 „	13	— 16 720
Na_2S, H_2S	104 „ 830 „	16	+ 8 800
$Na_2S, H_2S, 4H_2O$	60 „ 100 „	17,5	— 3 060
K_2S	—	—	+ 8 200?
$K_2S, 2H_2O$. . .	230 Thle.	17,6	+ 3 800
$K_2S, 5H_2O$. . .	75 bis 90 Thle.	16,3	— 5 200
K_2S, H_2S	40 „ 400 „	17	+ 1 540
K_2S, H_2S, H_2O . .	45 „ 240 „	16	+ 1 340

1) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) 10, 389; Jahresber. für Chemie f. 1877, 108.
2) Berthelot, Compt. rend. 84, 737; Jahresber. für Chemie f. 1877, 111.
3) F. Morges, Compt. rend. 86, 1445; Jahresber. für Chemie f. 1878, 94.
4) P. Sabatier, Compt. rend. 89, 43; Jahresber. für Chemie f. 1879, 110.

Lösungswärme des Ammoniumdisulfids [1]).

NH_4S_2 in der 150 fachen Wassermenge von 11,5° . . . — 4100.

Lösungswärme der Sulfide von Calcium, Strontium und Baryum [2]).

Verbindung	Molekulargewicht	Lösungswärme
Ca S	72	+ 6 100
Sr S	119,6	+ 6 800
Ba S	169	+ 7 000

Lösungswärme der Sulfide der alkalischen Erdmetalle in Salzsäure [3]).

Ca S (wasserfrei) + 2 H Cl (gel.) = $CaCl_2$ (gel.) + H_2S (gel.) ... + 26 300,
Sr S „ + „ = $SrCl_2$ „ + „ ... + 27 000,
Ba S „ + „ = $BaCl_2$ „ + „ ... + 27 200.

Lösungswärme des Cadmiumchlorids und Cadmiumchlorid-Chlorhydrats [4]).

$CdCl_2$, 2 H Cl, 7 H_2O + Wasser bei 10,6° — 2320
$CdCl_2$ + Wasser bei benachbarter Temperatur . . . + 3000

Quecksilbercyanid [5])	Lösungswärme
$HgCy_2$ (fest), in 40 facher Wassermenge	— 3 000

1) P. Sabatier, Compt. rend. 1880, **91**, 52.
2) P. Sabatier, Ann. chim. phys. 1881, (5) **22**, 98.
3) P. Sabatier, Compt. rend. **88**, 651; Jahresber. f. Chemie f. 1879, 109.
4) Berthelot, Compt. rend. 1880, **91**, 1025.
5) Berthelot, Compt. rend. **77**, 388; Jahresber. für Chemie f. 1873, 102.

Lösungswärme des Kupferchlorürs in Salzsäure[1]).

Substanz	Menge	Lösungsmittel	Lösungswärme
$^1/_2\,Cu_2Cl_2$	98,9 g	$22(HCl + 5H_2O)$	— 410
"	"	$22(HCl + 5{,}5H_2O)$	— 670
"	"	$22(HCl + 12H_2O)$	— 1870
"	"	$22(HCl + 66{,}4H_2O)$	— 4750

Lösungswärme des Kupferoxyds, eines Kupferoxychlorids und dessen Hydrats, des Atakamits, in Salzsäure und des Kupferchlorids[2]) in Wasser.

Substanz	Menge	Lösungsmittel	Lösungswärme
$CuCl_2, 3CuO, 4H_2O$. .	444	8 HCl (verdünnt)	+ 33 000
$CuCl_2, 3CuO$	"	"	+ 54 800
CuO	"	2 HCl (verdünnt)	+ 15 000
$CuCl_2$	"	Wasser	+ 11 000

Die Lösungswärme von je 1 g der nachbenannten Salze bei 0° und bei 50° ist durch die neben t_0 und t_{50} stehenden Formeln ausgedrückt, welche innerhalb der beigeschriebenen Procentgehalte pg der Lösungen gelten [3]).

Chlornatrium:

$t_0 = -(32{,}1 - 1{,}837\,pg + 0{,}0687\,pg^2)$, bis pg = 11,2,
$t_0 = -(28{,}62 - 0{,}8475\,pg + 0{,}00791\,pg^2)$, von pg = 11,2 bis pg = 32,04,
$t_{50} = -(6{,}41 - 0{,}07\,pg)$, von pg = 3,09 bis pg = 26,03.

1) Berthelot, Compt. rend. **89**, 967; Jahresber. für Chemie f. 1879, 105.
2) Berthelot, Compt. rend. 1880, **91**, 450.
3) A. Winkelmann, Pogg. Ann. 1873, **149**, 22 bis 25; Jahresber. für Chemie f. 1873, 61.

Natriumnitrat:

$t_0 = -(64,4 - 0,728\,pg)$, von pg = 3,03 bis pg = 23,6,
$t_0 = -(58,1 - 0,5221\,pg + 0,002644\,pg^2)$, von pg = 23,6 bis pg = 70,0,
$t_{50} = -(51,1 - 0,3037\,pg)$, von pg = 3,03 bis pg = 31,3,
$t_{50} = -(45,1 - 0,123\,pg)$, von pg = 31,3 bis pg = 70.

Chlorkalium:

$t_0 = -(69,48 - 0,75\,pg)$, von pg = 3,04 bis pg = 9,6,
$t_0 = -(65,54 - 0,34\,pg)$, von pg = 9,6 bis pg = 29,4,
$t_{50} = -(45,3 - 0,1\,pg)$, von pg = 3,0 bis pg = 29,4.

Kaliumnitrat:

$t_0 = -(95,9 - 2,123\,pg)$, von pg = 3,05 bis pg = 5,6,
$t_0 = -(85,64 - 0,161\,pg - 0,0246\,pg^2)$, von pg = 5,62 bis pg = 19,8,
$t_{50} = -(73,66 - 0,42\,pg)$, von pg = 3,0 bis pg = 19,8.

Chlorammonium:

$t_0 = -(85,66 - 0,357\,pg - 0,0192\,pg^2)$, von pg = 3,0303 bis pg = 9,98,
$t_0 = -(78,26 + 0,387\,pg - 0,0287\,pg^2)$, von pg = 9,98 bis pg = 25,0,
$t_{50} = -(55,1 + 0,1\,pg)$, von pg = 3,03 bis pg = 25.

Ammoniumnitrat:

$t_0 = -(92,25 - 1,737\,pg + 0,04025\,pg^2)$, von pg = 3,04 bis pg = 20,0,
$t_0 = -(89,1 - 0,985\,pg + 0,0105\,pg^2)$, von pg = 20,0 bis pg = 40,0.

Nachstehende Bestimmungen [1]) der Lösungswärme von Salzen in wasserfreiem Zustand und mit verschiedenem Gehalt an Krystallwasser erlauben zugleich Schlüsse auf die Wärmeentwickelung bei Aufnahme des Wassers durch die Salze. Die Entwässerung der Salze geschah in einem grösseren Trockenapparat, dessen Temperatur genau geregelt werden konnte. Um den Wassergehalt so nahe wie möglich einer ganzen Anzahl von Molekülen zu bringen, wurde ein bestimmtes Gewicht des Salzes abgewogen und das Entwässern unterbrochen, wenn der Gewichtsverlust sich dem gewünschten näherte. Der Wassergehalt wurde alsdann durch Analyse festgestellt. Aus den beobachteten Wärmeentwickelungen wurden auch solche für je eine ganze Anzahl von Wassermolekülen berechnet. Die Wassermenge des Calori-

[1]) J. Thomsen, Journ. f. prakt. Chem. 1878, (2) **18**, 1 bis 63.

meters, welche zur Lösung der Salze verwendet wurde, war so gewählt, dass die Lösungen desselben Salzes stets dieselbe Concentration erhielten, dass nämlich die entstandenen Lösungen gewöhnlich 400 Moleküle Wasser für je zwei Aequivalente Metall enthielten. Die Temperatur des Wassers und diejenige der zu lösenden Salze war etwa 18°. Der Unterschied $L_0 - L_n$ der Lösungswärmen des wasserfreien Salzes und des Salzes mit n Molekülen Krystallwasser ergiebt die Wärmeentwickelung bei der Aufnahme von n Molekülen Wasser und der Quotient $\frac{L_0 - L_n}{n}$ die mittlere Wärmeentwickelung bei der Aufnahme von 1 Mol. Wasser.

Aus der Verbindungswärme mit flüssigem Wasser berechnet sich die Wärmeentwickelung bei der Vereinigung mit festem Wasser durch Abzug der Schmelzwärme des Wassers, nämlich von 715 cal für $^1/_2 H_2O$, für jedes Aequivalent Wasser. Eine solche Berechnung ist für die auf S. 334 mitgetheilten Wärmeentwickelungen bei der Vereinigung des Natriumbutyrats mit Hydratwasser ausgeführt worden.

Salz	n	Lösungswärme
Pyrophosphorsaures Natron, $Na_4P_2O_7, nH_2O$	0	+ 11 850
"	1,480	+ 8 249
"	5,074	— 123
"	5,962	— 2 139
"	10,00	— 11 670
Phosphorsaures Natron, Na_2HPO_4, nH_2O	0	+ 5 640
"	2	— 390
"	2,02	— 436
"	7,55	— 12 870
"	9,98	— 18 270
"	12	— 22 830
Schwefelsaures Natron, Na_2SO_4, nH_2O	0	+ 460
"	0,83	— 1 454
"	1	— 1 900
"	1,10	— 2 090
"	1,73	— 3 236
"	2,35	— 4 363
"	5,34	— 10 020
"	10	— 18 760
Kohlensaures Natron, Na_2CO_3, nH_2O	0	+ 5 636
"	1	+ 2 254
"	2	+ 20

Salz	n	Lösungswärme
Kohlensaures Natron, Na_2CO_3, nH_2O	3	— 2 089
"	4	— 4 198
"	5	— 6 634
"	6	— 8 416
"	7	— 10 765
"	8	— 12 634
"	9	— 14 398
"	10	— 16 160
Kohlensaures Kali, K_2CO_3, nH_2O	0	+ 6 490
"	½	+ 4 280
"	3/2	— 380
Schwefelsaures Cadmiumoxyd, $CdSO_4, nH_2O$	0	+ 10 740
"	1	+ 6 050
"	8/3	+ 2 660
Schwefelsaure Magnesia, $MgSO_4, nH_2O$	0	+ 20 280
"	1	+ 13 300
"	2	+ 11 050
"	3	+ 7 450
"	4	+ 4 240
"	5	+ 2 010
"	6	— 100
"	7	— 3 800
Schwefelsaures Zinkoxyd, $ZnSO_4, nH_2O$	0	+ 18 434
"	1	+ 9 950
"	2	+ 7 604
"	3	+ 5 258
"	4	+ 3 513
"	5	+ 1 335
"	6	— 843
"	7	— 4 260
Schwefelsaures Kupferoxyd, $CuSO_4, nH_2O$	0	+ 15 800
"	1	+ 9 340
"	2	+ 6 090
"	3	+ 2 840
"	4	+ 660
"	5	— 2 750

Salz	n	Lösungswärme
Schwefelsaures Manganoxydul, $Mn SO_4, n H_2O$	0	+ 13 790
"	1	+ 7 800
"	2	+ 6 200
"	3	+ 4 220
"	4	+ 2 240
"	5	+ 40
Schwefelsaures Magnesia-Kali, $Mg SO_4, K_2 SO_4, n H_2O$.	0	+ 10 600
"	1	+ 6 122
"	2	+ 741
"	3	— 2 038
"	4	— 5 160
"	5	— 7 954
"	6	— 10 024
Schwefelsaures Zinkoxyd-Kali, $Zn SO_4, K_2 SO_4, n H_2O$.	0	+ 7 909
"	1	+ 4 055
"	2	+ 446
"	3	— 2 634
"	4	— 5 010
"	5	— 9 176
"	6	— 11 900
Schwefelsaures Kupferoxyd-Kali, $Cu SO_4, K_2 SO_4, n H_2O$	0	+ 9 396
"	1	+ 4 102
"	2	— 1 210
"	3	— 4 295
"	4	— 7 197
"	5	— 10 460
"	6	— 13 570
Schwefels. Manganoxydul-Kali, $Mn SO_4, K_2 SO_4, n H_2O$	0	+ 6 381
"	1	+ 1 766
"	2	— 2 914
"	3	— 4 601
"	4	— 6 435
Chlornatrium-Platinchlorid, $Na_2 Pt Cl_6, n H_2O$	0	+ 8 540
"	1	+ 4 220
"	2	— 100
"	3	— 2 640
"	4	— 5 180

Salz	n	Lösungswärme
Chlornatrium-Platinchlorid, Na_2PtCl_6, nH_2O	5	— 7 905
"	6	— 10 630
Chlorstrontium, $SrCl_2, nH_2O$	0	+ 11 140
"	1	+ 5 880
"	2	+ 2 077
"	3	— 387
"	4	— 2 836
"	5	— 5 164
"	6	— 7 500
Chlorcalcium, $CaCl_2, nH_2O$	0	+ 17 410
"	1,67	+ 10 800
"	1,98	+ 10 036
"	2,75	+ 6 927
"	3,49	+ 3 752
"	3,76	+ 2 970
"	6	— 4 340
Chlorbaryum, $BaCl_2, nH_2O$	0	+ 2 070
"	1	— 1 100
"	2	— 4 930
Bromstrontium, $SrBr_2, nH_2O$	0	+ 16 110
"	1	+ 9 960
"	2	+ 6 160
"	3	+ 3 060
"	4	— 40
"	5	— 3 200
"	6	— 7 200
Chlormagnesium, $MgCl_2, nH_2O$	0	+ 35 920
"	3	+ 15 190
"	4	+ 9 990
"	5	+ 6 470
"	6	+ 2 950

In folgender Tabelle giebt die erste Spalte die Formel des fraglichen Salzes, die zweite die Anzahl Wassermoleküle, welche das krystallisirte Salz enthält, und die dritte Spalte die mittlere Wärmeentwickelung bei Aufnahme von 1 Mol. Wasser. Wird diese Grösse mit der Anzahl von Wassermolekülen multiplicirt, so erhält man die ganze Wärmeentwickelung bei der Aufnahme des Krystallisationswassers. Die

Salze sind nach der Grösse der mittleren Wärmeentwickelung geordnet; die Temperatur ist etwa 18⁰.

Salz	Anzahl der Wassermoleküle	Mittlere Wärmeentwickelung bei d. Aufnahme eines Wassermoleküls	Salz	Anzahl der Wassermoleküle	Mittlere Wärmeentwickelung bei d. Aufnahme eines Wassermoleküls
$MgCl_2$	6	5495	$PtNa_2Cl_6$	6	3195
K_2CO_3	$^3/_2$	4580	$Na_2S_2O_6$	2	3140
$BaBr_2$	2	4555	$SrCl_2$	6	3107
$CaBr_2$	6	4267	$PtNa_2Br_6$	6	3090
$SrBr_2$	6	3885	$AuCl_3$	2	3070
$CuK_2(SO_4)_2$	6	3828	$CdSO_4$	$^8/_3$	3030
$FeCl_2$	4	3788	$SnCl_2$	2	2860
$CuSO_4$	5	3710	CaN_2O_6	4	2800
$CaCl_2$	6	3628	$MnSO_4$	5	2750
$MnCl_2$	4	3618	Li_2SO_4	1	2640
$MgSO_4$	7	3583	NaJ	2	2615
$CoCl_2$	6	3532	JO_3H	1	2550
$BaCl_2$	2	3500	Na_2HPO_4	12	2372
$CuCl_2$	2	3455	$Na_4P_2O_7$	10	2352
$MgK_2(SO_4)_2$	6	3437	$NaBr$	2	2260
$NiCl_2$	6	3388	Na_2CO_3	10	2180
$ZnK_2(SO_4)_2$	6	3302	Na_2SO_4	10	1922
$ZnSO_4$	7	3242	SrN_2O_6	4	1920
$C_2H_2O_4$	2	3210	$CdBr_2$	4	1932
$MnK_2(SO_4)_2$	4	3204	$CdCl_2$	2	1125

Die mittlere Wärmeentwickelung ist demnach sehr verschieden gross; den höchsten Werth zeigt das Chlormagnesium, 5495, den kleinsten das Chlorcadmium, 1125. Mit Ausnahme der letzten Grösse ist die Wärmeentwickelung stets grösser als die latente Wärme des Eises.

Aus den obigen Lösungswärmen der Salze bei verschiedenem Wassergehalt leiten sich auch folgende Wärmeentwickelungen bei Aufnahme des n-ten Wassermoleküls ab, deren Zusammenstellung die vergleichende Betrachtung der stattfindenden Beziehungen und Unterschiede nahe legen soll.

Wärmeentwickelung bei der Aufnahme des n-ten Wassermoleküls.

n	$Na_2HPO_4, 12H_2O$	$Na_4P_2O_7, 10H_2O$	$Na_2SO_4, 10H_2O$	$Na_2CO_3, 10H_2O$	
1	2.3015	10.2352	2360	3382	
2			9.1873	2234	
3	10.2244			2109	4218
4				2109	
5				2436	4218
6				1782	
7				2349	4218
8				1869	
9				1764	
10				1764	
11			—	—	
12			—	—	
Sa.	28 470	23 520	19 220	21 800	

n	Na_2PtCl_6	$K_2Mg(SO_4)_2$	$K_2Zn(SO_4)_2$	$K_2Cu(SO_4)_2$	$K_2Mn(SO_4)_2$
1	2.4320	2.4930	2.3731	2.5303	2.4647
2					
3	2.2540	2.2950	2.2728	2.2993	2.1760
4					
5	2.2725	2.2430	2.3445	2.3184	—
6					
Sa.	19 170	20 620	19 808	22 970	12 820

n	$SrCl_2, 6H_2O$	$SrBr_2, 6H_2O$	$CaCl_2, 6H_2O$	$BaCl_2, 2H_2O$	$MgCl_2, 6H_2O$
1	5260	6150	4.3850	3170	20730
2	3800	3800		3830	
3	2.2460	2.3100		—	
4				—	5200
5	2.2330	3160	2.3175	—	2.3520
6		4000		—	
Sa.	18 640	23 310	21 450	7000	32 970

n	$MgSO_4$	$MnSO_4$	$ZnSO_4$	$CuSO_4$
1	6980	5990	8480	6460
2	2300	1600	} 2.2346 (2, 3)	2.3250
3	} 2.3400 (3, 4)	} 2.1980 (3, 4)		
4			1745	2180
5	} 2.2170 (5, 6)	2200	} 2.2178 (5, 6)	3410
6		—		—
7	3660	—	3417	—
Sa.	24080	13750	22690	18550

Lösungswärmen und Verbindungswärmen mit Wasser.

Borsäure[1]	Lösungswärme
$B_2O_3, 3H_2O$ (124 g) + $400 H_2O$ bei 13,6°	— 9 620
$B_2O_3, 3H_2O$ + äquival. Menge von Na_2O (1 Aeq. in 2 l) bei 13,5°	+ 10 600
B_2O_3 (gelöst) + „ „ „	+ 20 200
B_2O_3 (wasserfrei) + „ „ „ „	+ 27 460
Hieraus leitet man ab die	Verbindungswärme mit Wasser
$B_2O_3 + 3H_2O$ (flüssig) $= B_2O_3, 3H_2O$ (kryst.)	+ 16 800
$B_2O_3 + 3H_2O$ (fest) $= B_2O_3, 3H_2O$ (kryst.)	+ 12 600

Bildungswärme von Hydraten der Wasserstoffsäuren[2].

Hydrat	Bildungswärme des flüssigen	Bildungswärme des festen
$HCl + 2H_2O$	11 600 cal	14 100 cal
$HBr + 2H_2O$	14 200	—
$HJ + 3H_2O$	15 600	—
$HBr + 4,5H_2O$	17 500	—
$HJ + 4,5H_2O$	17 000	—
$HCl + 6,5H_2O$	14 000	—

[1]) Berthelot, Compt. rend. 1878, **87**, 573; Jahresber. für Chemie f. 1878, 92.

[2]) Berthelot, Compt. rend. **86**, 279; Ann. chim. phys. (5) **14**, 368; Jahresber. für Chemie f. 1878, 94.

Natriumchromat[1]).	Lösungswärme
CrO_4Na_2, kalt im Vacuum getrocknet, 1 Thl. + 40 bis 80 Thle. Wasser bei 10,5°	+ 2 170
CrO_4Na_2, bei 150° getrocknet „ „ „	+ 2 400
$CrO_4Na_2, 4H_2O$, 1 Thl. in 50 Thln. Wasser bei 11° . . .	+ 7 600
$CrO_4Na_2, 10H_2O$, fest, 1 Thl. in 40 Thln. Wasser bei 10,5°	— 15 800
$CrO_4Na_2, 10H_2O$, flüssig, überschmolzen	— 3 490
Hieraus leitet man ab die	Verbindungswärme
$CrO_4Na_2 + 4H_2O$ (flüssig)	+ 9 800
$CrO_4Na_2 + 10H_2O$ (fest)	+ 4 000
$CrO_4Na_2 + 10H_2O$ (flüssig)	+ 18 000
$CrO_4Na_2 + 10H_2O$ (fest)	+ 3 800

Sulfate[2])	Lösungswärmen					
	wasserfrei	mit $1H_2O$	mit $3H_2O$	mit $5H_2O$	mit $7H_2O$	mit $10H_2O$
$MgSO_4$. .	+ 20 300	+ 10 990	—	— 2390	— 3720	—
$ZnSO_4$. .	+ 18 580	+ 9 620	—	— 2330	— 4150	—
$CuSO_4$. .	+ 16 300	+ 9 470	—	— 2430	— 4260	—
$MnSO_4$. .	+ 14 170	+ 8 430	—	+ 470	—	—
$FeSO_4$. . .	—	—	—	—	— 4364	—
$NiSO_4$. . .	—	—	—	—	— 3890	—
$CoSO_4$. .	—	—	—	—	— 3360	—
$CdSO_4$. . .	+ 10 690	+ 6 020	+ 3 060	—	—	—
Na_2SO_4 . .	+ 710	—	—	—	—	— 18 600
$(NH_4)_2SO_4$.	— 1 950	—	—	—	—	—
K_2SO_4 . .	— 6 340	—	—	—	—	—

hiernach unter anderen folgende Verbindungswärmen mit Wasser

$MgSO_4 + 7H_2O = MgSO_4, 7H_2O$	+ 24 020
$ZnSO_4 + 7H_2O = ZnSO_4, 7H_2O$	+ 22 730
$CuSO_4 + 7H_2O = CuSO_4, 7H_2O$	+ 20 560
$CuSO_4 + 5H_2O = CuSO_4, 5H_2O$	+ 18 730
$CuSO_4, 5H_2O + 2H_2O = CuSO_4, 7H_2O$. .	+ 1 830
$Na_2SO_4 + 10H_2O = Na_2SO_4, 10H_2O$. . .	+ 19 310

[1]) Berthelot, Compt. rend. 87, 574; Jahresber. für Chemie f. 1878, 92.
[2]) P. A. Favre und C. A. Valson, Compt. rend. 73, 1148; Jahresber. für Chemie f. 1872, 74.

Aluminiumsulfat[1])	Lösungswärme
$(SO_4)_3Al_2, 18H_2O$	8 160
$(SO_4)_3Al_2, 6H_2O$ (bei 100⁰ getrocknet)	56 000
hiernach	Verbindungswärme mit Wasser
$(SO_4)_3Al_2, 6H_2O + 12H_2O = (SO_4)_3Al_2, 18H_2O$	47 840

Dinatriumphosphat[2])	Lösungswärme
$Na_2HPO_4, 12H_2O$	— 22 500
$Na_2HPO_4, 7H_2O$	— 11 330
Na_2HPO_4	+ 5 480
hiernach	Verbindungswärme
$Na_2HPO_4 + 12H_2O = Na_2HPO_4, 12H_2O$	+ 27 980
$Na_2HPO_4 + 7H_2O = Na_2HPO_4, 7H_2O$	+ 16 810
$Na_2HPO_4, 7H_2O + 5H_2O = Na_2HPO_4, 12H_2O$	+ 11 170

Lösungswärme von Cyaniden und Verbindungswärme mit Wasser[3]).

Cyanide	Lösungswärme
NaCy in $100H_2O$ gegen 9^0	— 500
NaCy, $2H_2O$ „ „	— 4410
NaCy, $\frac{1}{2}H_2O$ „ gegen 6^0	— 1010
$BaCy_2$ in $200H_2O$ gegen 6^0	+ 1780
$BaCy_2, H_2O$ „ „	+ 2100
$BaCy_2, 2H_2O$ „ „	— 5760

1) P. A. Favre u. C. A. Valson, Compt. rend. **74**, 1165; Jahresber. für Chemie f. 1872, 83.

2) L. Pfaundler, Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 1871, **64**, 240; Jahresber. für Chemie f. 1871, 119.

3) Joannis, Compt. rend. 1881, **92**, 1338 bis 1341.

Hydrate der Cyanide	Bildungswärme	
	Wasser, flüssig	Wasser, fest
$NaCy + 2H_2O = NaCy, 2H_2O$	+ 3910	+ 1030
$NaCy + \frac{1}{2}H_2O = NaCy, \frac{1}{2}H_2O$	+ 510	— 210
$BaCy_2 + H_2O = BaCy_2, H_2O$	+ 3880	+ 2440
$BaCy_2 + 2H_2O = BaCy_2, 2H_2O$	+ 6140	+ 3260

Entgegen dem sonst allgemeinen Verhalten (vgl. S. 330) ist die mittlere Verbindungswärme mit 1 Molekül H_2O für $NaCy : \frac{1}{2}H_2O$ geringer als für $NaCy, 2H_2O$.

Natriumdiacetat[1]	Lösungswärme
$C_2H_4O_2, C_2H_3NaO_2$, 1 Thl. in 50 Thln. Wasser bei 23° .	+ 1870
Daraus folgt (vgl. S. 318 u. die Neutralisationswärmen der Essigsäure) die Verbindungswärme	
$C_2H_4O_2$ (flüssig) + $C_2H_3NaO_2$	+ 2600
$C_2H_4O_2$ (fest) + $C_2H_3NaO_2$	+ 100

Diese Bildungswärme ist geringer als diejenige des Triacetats: + 55 000, woraus sich die grössere Neigung zur Bildung der letzteren Verbindung erklärt.

Natriumbutyrat[2]	Lösungswärme
$C_4H_7NaO_2$, bei 100° getrocknet	+ 4270
$C_4H_7NaO_2$, kalt im luftleeren Raum getrocknet	+ 4210
$C_4H_7NaO_2, \frac{1}{2}H_2O$	+ 3660
$C_4H_7NaO_2, 3H_2O$	+ 3440
	hiernach Verbindungswärme mit Wasser
$C_4H_7NaO_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (flüssig)	+ 580
$C_4H_7NaO_2, \frac{1}{2}H_2O + \frac{5}{2}H_2O$ (flüssig)	+ 220
$C_4H_7NaO_2 + 3H_2O$ (flüssig)	+ 800
$C_4H_7NaO_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (fest)	— 135
$C_4H_7NaO_2, \frac{1}{2}H_2O + \frac{5}{2}H_2O$ (fest)	— 3350
$C_4H_7NaO_2 + 3H_2O$ (fest)	— 3490

[1]) Berthelot, Compt. rend. 87, 575; Jahresber. für Chemie f. 1878, 93.
[2]) Berthelot, Compt. rend. 80, 512; Jahresber. für Chemie f. 1875, 85.

Succinate, bernsteinsaure Salze [1]	Lösungswärme
$C_4H_4O_4Na_2$ in ungefähr 400 H_2O bei 9°	+ 8 400
$C_4H_4O_4Na_2, 6H_2O$ „ „ 10°	— 11 000
$C_4H_4O_4K_2$ „ „ 11°	+ 200
$C_4H_4O_4K_2, H_2O$ „ „ 10°	— 3 400
$C_4H_4O_4HK, H_2O$ „ „ 8°	— 7 600
$C_4H_4O_4H(NH_4)$ „ „ 11°	— 4 900
Aus den vier ersten Beobachtungen ergiebt sich als	Verbindungswärme
$C_4H_4O_4Na_2 + 6H_2O = C_4H_4O_4Na_2, 6H_2O$. . .	+ 19 400
$C_4H_4O_4K_2 + H_2O = C_4H_4O_4K_2, H_2O$	+ 3 600
$C_4H_4O_4Na_2 + 6H_2O$ (fest) $= C_4H_4O_4Na_2, 6H_2O$. . .	+ 10 820
$C_4H_4O_4K_2 + H_2O$ (fest) $= C_4H_4O_4K_2, H_2O$	+ 2 170

2. Lösungswärme von Doppelsalzen.

Die Alaune werden beim Auflösen in Wasser gespalten, bestehen also nicht in Lösungen. Für den Kali- und den Ammoniak-Thonerdealaun wurde dies erwiesen durch die Gleichheit der Auflösungswärmen des Aluminiumsulfats in reinem Wasser und in Lösungen von Kalium- oder Ammoniumsulfat [2]).

Aluminiumsulfat, $(SO_4)_3Al_2, 18H_2O$	Lösungswärme
in reinem Wasser	— 8160
in einer Lösung von K_2SO_4	— 7960
in einer Lösung von $(NH_4)_2SO_4$. . .	— 8120

Die Gegenwart von gelöstem Kalium- oder Ammonium-Sulfat übt also keinen Einfluss aus auf die Lösungswärme des Aluminiumsulfats. Sonach darf man schliessen, dass die Alaune innerhalb einer wässerigen Lösung nicht aus ihren constituirenden Bestandtheilen entstehen (vergl. auch S. 165).

1) P. Chroustchoff, Compt. rend. **89**, 579; Jahresber. für Chemie f. 1879, 108.

2) P. A. Favre u. C. A. Valson, Compt. rend. **74**, 1165; Jahresber. für Chemie f. 1872, 83.

Lösungswärmen von Alaunen[1]).
1 Molekül in etwa 1000 Molekülen Wasser.

Alaun	Formel	Molekulargew.	bei 8° bis 11°	bei 19° bis 21°
Kaliumalaun	$Al_2K_2 4SO_4, 24H_2O$	949	— 19 606	— 19 766
Ammoniumalaun . . .	$Al_2(NH_4)_2 4SO_4, 24H_2O$	907	— 19 160	— 19 262
Kaliumchromalaun . .	$Cr_2K_2 4SO_4, 24H_2O$	1001	— 19 302	— 18 998
Ammoniumchromalaun	$Cr_2(NH_4)_2 4SO_4, 24H_2O$	959	— 19 256	— 19 778
Kaliumeisenalaun . . .	$Fe_2K_2 4SO_4, 24H_2O$	1006	— 32 032	—
Ammoniumeisenalaun .	$Fe_2(NH_4)_2 4SO_4, 24H_2O$	964	— 33 142	— 36 120

Ueberhaupt findet man bezüglich der Lösungswärmen zusammenkrystallisirender Salze, dass einerseits die Wärmeentwickelung bei der Auflösung des einen Salzes nahezu dieselbe bleibt, wenn in dem Wasser schon das andere Salz aufgelöst ist, dass also die Gesammtwärmeentwickelung beim Auflösen zweier Salze in einer angemessenen Menge Wasser gleich ist der Summe der einzelnen Wärmeentwickelungen. Dagegen liefern andererseits die vorher schon zusammenkrystallisirten Salze eine hiervon sehr abweichende Wärmeentwickelung, indem die Doppelsalze bei ihrer Auflösung eine Wärmemenge binden, welche die Summe der durch die einzelnen Salze gebundenen Wärmemengen bedeutend übertrifft[2]):

Salz	Lösungswärme	A. Summe	Doppelsalz	B. Lösungswärme	B-A
SO_4K_2	— 6340	— 8770	mit $7H_2O$	— 14 360	— 5590
$SO_4Cu, 5H_2O$. .	— 2430				
$SO_4(NH_4)_2$. . .	— 1940	— 4380	mit $7H_2O$	— 11 240	— 4860
$SO_4Cu, 5H_2O$. .	— 2430				
Cl_2K_2	— 9150	— 4500	mit $7H_2O$	— 6 980	— 2480
$Cl_2Cu, 2H_2O$. . .	+ 4650				

[1]) P. A. Favre und C. A. Valson, Compt. rend. **74**, 1019; Jahresber. f. Chemie f. 1872, 82.

[2]) P. A. Favre und C. A. Valson, Compt. rend. **73**, 1150; Jahresber. für Chemie f. 1872, 75.

Aus den mitgetheilten thermischen Verhältnissen ist zunächst zu schliessen, dass Doppelsalze in Lösung nicht bestehen. Ferner ergiebt sich der Unterschied $B - A$ zwischen der Lösungswärme B des Doppelsalzes und der Summe A der Lösungswärmen der einzelnen es zusammensetzenden Salze, genommen mit entgegengesetztem Vorzeichen, als die Wärmeentwickelung bei der Bildung des festen Doppelsalzes. Da nämlich die Lösungen des Doppelsalzes und die gemischten Lösungen der einzelnen Salze identisch sind, bei der Lösung des Doppelsalzes aber mehr Wärme verbraucht wird als bei der Lösung der einzelnen Salze zusammengenommen, so muss diese Wärmemenge bei der Entstehung des Doppelsalzes weggehen. Sie stellt also die Bildungswärme des Doppelsalzes dar.

3. Lösungswärmen von Säuren, Basen, Alkoholen etc.; von Gasen; von Flüssigkeiten in einander; Verbindungswärmen mit Wasser.

Lösungswärme von Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff[1]).

Absorbirte Säure	Anzahl n der Wassermoleküle	Lösungswärme	Forscher
HCl (Gas)	200 bis 800	+ 17 430	Berthelot u. Louguinine
" "	—	+ 17 500	Favre
" "	—	+ 17 310	Thomsen
HBr "	230 bis 760	+ 20 000	Berthelot
" "	—	— 19 100	Favre
" "	—	+ 19 210	Thomsen
HJ "	700	+ 19 570	Berthelot u. Louguinine
" "	—	+ 18 900	Favre u. Silbermann
" "	—	+ 19 210	Thomsen

[1]) Berthelot, Compt. rend. 76, 679; Jahresber. für Chemie f. 1873, 81.

Lösungs- und Verdünnungswärme der Chlorwasserstoffsäure gegen 15°[1]).

Gelöste Säure $HCl + nH_2O$	Verdünnung zu $HCl + 200H_2O$	Gelöste Säure $HCl + nH_2O$	Verdünnung zu $HCl + 200H_2O$
HCl (Gas)	+ 17 430	$HCl + 9H_2O$	+ 1 290
$HCl + 2H_2O$	+ 5 810	„ + 10 „	+ 1 160
„ + 3 „	+ 3 870	„ + 15 „	+ 770
„ + 4 „	+ 2 900	„ + 20 „	+ 580
„ + 5 „	+ 2 320	„ + 25 „	+ 470
„ + 6 „	+ 1 940	„ + 50 „	+ 230
„ + 7 „	+ 1 660	„ + 100 „	+ 110
„ + 8 „	+ 1 450		

Verdünnungswärme und Molekularvolum von wässerigem Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff[2]).

Verdünnte Säure	Verdünnungswärme	Bemerkung	Molekularvolum
$HCl + nH_2O$	$\frac{11\,620}{n}$	genau bis $n = 20$; darüber sind die berechneten Werthe zu gross	$18n + \frac{10}{n}$
$HBr + nH_2O$	$\frac{12\,060}{n} - 200$	bis $n = 40$; darüber ist 200 wegzulassen	$18n + \frac{7}{n} + 25{,}5$
$HJ + nH_2O$	$\frac{11\,740}{n} - 500$	bis $n = 20$; darüber ist 500 wegzulassen	$18n + 35{,}5$

1) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) 4, 467.

2) Berthelot, Compt. rend. 76, 680, 682, 683; Jahresber. für Chemie f. 1873, 82.

Lösungswärme der Wasserstoffsäuren in Alkohol [1]).

HCl (Gas) + $9\,C_2H_6O$		+ 18 300	statt 17 400 in Wasser
„ + $18{,}3\,C_2H_6O$	...	+ 19 500	
HBr (Gas) + $24\,C_2H_6O$		+ 23 100	statt 20 000 in Wasser

Lösungswärme der Ueberchlorsäure und ihrer Salze [2]).

Bildungswärme der Ueberchlorsäurehydrate.

ClO_4H (flüssig) + 100fache Wassermenge bei 19° . .	+ 20 300
ClO_4H, H_2O (kryst.) + „ . . .	+ 7 700
ClO_4H, H_2O (flüssig) + „ ungefähr	+ 11 700
$ClO_4H, 2H_2O$ (flüssig) + „ . . .	+ 5 300
ClO_4K + Wasser	— 12 100
ClO_4Na + „	— 3 500
$ClO_4Ba_{1/2}$ + „	— 900
ClO_4NH_4 + 40fache Wassermenge bei 20°	— 6 360
hiernach die	Bildungswärme
ClO_4H (flüssig) + H_2O (flüssig) = ClO_4H, H_2O (fest)	+ 12 600
„ = ClO_4H, H_2O (flüss.) ungefähr	+ 7 400
ClO_4H, H_2O (flüssig) + H_2O (flüssig) = $ClO_4H, 2H_2O$ (flüss.) „	+ 6 400

Lösungswärme der Jodsäure [3]).

JO_3H (krystallisirt) + 45fache Wassermenge bei 12° . . .	— 2670
JO_3H (1 Aeq. in 1 l) + gleiches Wasservolum bei 13° . . .	— 300
JO_3H (1 Aeq. in 2 l) + „ „ „ „ . . .	— 80
JO_3H (1 Aeq. in 4 l) + „ „ „ „ . . .	— 0
J_2O_5 + 45fache Wassermenge bei 12° . . .	— 1620
$2\,JO_3H, J_2O_5$. . . + „ „ „ „ . . .	— 5720

1) Ann. chim. phys. (5) **9**, 347; Jahresber. für Chemie f. 1876, 82.

2) Berthelot, Compt. rend. 1881, **93**, 241 bis 243, 245.

3) Berthelot, Compt. rend. **84**, 737; Jahresber. für Chemie f. 1877, 111.

Lösungs- und Verdünnungswärme der Salpetersäure bei 9,7°[1]).

Gelöste Säure $NO_3H + nH_2O$	Verdünnung zu $NO_3H + 200H_2O$
NO_3H	+ 7150 cal
NO_3H + 0,5 H_2O	+ 5150
" + 1,0 "	+ 3840
" + 1,5 "	+ 3020
" + 2 "	+ 2320
" + 3 "	+ 1420
" + 4 "	+ 790
" + 5 "	+ 420
" + 6 "	+ 200
" + 7 "	+ 60
" + 7,5 "	0
" + 8 "	— 40
" + 10 "	— 90
" + 15 "	— 240
" + 20 "	— 180
" + 40 "	— 90
" + 100 "	— 30

Verdünnungswärme der Salpetersäure[2]).

n	$[NO_3H.nH_2O, (100-n)H_2O]$ *)	n	$(NO_3H.nH_2O, nH_2O)$ *)
0,175	6650	0,3125	1014
0,5	5458	0,625	1393
1,0	4174	1,25	1556
1,5	3292	2,5	1378
2,5	2146	5	653
3,0	1720	10	139
5,0	758	20	— 14
		40	— 15
		80	+ 29
		160	+ 74

*) $NH_3H.nH_2O$ ist die Säure, welche mit $100-n$ beziehungsweise mit weiteren n Wassermolekülen verdünnt wurde.

1) Berthelot, Compt. rend. 78, 769; Jahresber. für Chemie f. 1874, 81.
2) J. Thomsen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, 697, 699, 700.

Verdünnungswärme der Schwefelsäure[1]).

n	$[SO_3 . n H_2O, (100-n) H_2O]$	n	$(SO_3 . n H_2O, n H_2O)$
1	16 850	50	174
2	10 578	100	206
3	7 486	200	248
4	5 742	400	328
6	3 768	800	216
10	1 910		
20	602		
50	174		

Aus vorstehenden Versuchsergebnissen leiten sich ab folgende

Lösungswärmen des Schwefelsäuremonohydrats.

n	$(H_2SO_4, n H_2O)$	n	$(H_2SO_4, n H_2O)$
1	6 272	49	16 676
2	9 364	99	16 850
3	11 108	199	17 056
5	13 082	499	17 304
9	14 940	799	17 632
19	16 248	1599	17 848

Lösungswärme des Schwefelsäuredihydrats[2]).

Substanzmenge	Beschaffenheit	Anzahl der Wassermoleküle	Lösungswärme
H_2SO_4, H_2O	krystallisirt	400	+ 7 120
„	geschmolzen	„	+ 10 800

[1]) J. Thomsen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1870, 497.
[2]) Berthelot, Compt. rend. 78, 716; Jahresber. für Chemie f. 1874, 82.

Lösungswärme flüssiger Säuren[1].

Gelöste flüssige Säure	Molekül	Anzahl der Wassermoleküle in der Lösung	Wärmeentwickelung für 1 Molekül der flüssigen Säure
Schweflige Säure, condensirt	SO_2	300	+ 1 500
Schwefelsäure, Anhydrid . .	SO_3	1600	+ 39 170
„ , 1 Hydrat . .	$\frac{1}{2}(S_2O_7H_2)$	1600	+ 26 900
„ , 2 Hydrat . .	SO_4H_2	1600	+ 17 850
„ , 3 Hydrat . .	$SO_4H_2 + H_2O$	1600	+ 11 580
„ , mit $100 H_2O$	$SO_4H_2 + 99 H_2O$	1600	+ 1 000
Salpetersäurehydrat	NO_3H	20	+ 7 510
		320	+ 7 580
Wasserhaltige Salpetersäure	$NO_3H + H_2O$	320	+ 4 280
	$NO_3H + 2H_2O$	320	+ 2 740
	$NO_3H + 3H_2O$	320	+ 1 830
Chlorwasserstoffsäure . . .	$ClH + 3H_2O$	100	+ 3 820
	$ClH + 50H_2O$	100	+ 115
Essigsäurehydrat	$C_2H_4O_2$	100	+ 150

Verbindungswärmen der Chromsäure mit Wasser[2].

$CrO_3 + H_2O$ 580 cal
$CrO_4H_2 + H_2O$ 340
$CrO_4H_2, H_2O + H_2O$ 260
$CrO_4H_2, 2H_2O + H_2O$ 135
$CrO_4H_2, 3H_2O + H_2O$ 171
$CrO_4H_2, 4H_2O + H_2O$ 80
$CrO_4H_2, 5H_2O + H_2O$ 35
$CrO_4H_2, 5H_2O + 25H_2O$ 500
$CrO_4H_2, 30H_2O + 25H_2O$ 210

[1]) J. Thomsen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, 713; Jahresber. für Chemie f. 1873, 69.
[2]) F. Morges, Compt. rend. 86, 1444; Jahresber. für Chemie f. 1878, 93.

Lösungswärme von Substitutionsproducten der Essigsäure[1])

Substanz	unmittelbar gefunden	als Unterschied der Neutralisationswärmen der ungelösten u. gelösten Säure
Monochloressigsäure, 94,5 g	— 2331	— 2426
Trichloressigsäure, 1 Mol.	+ 2894	+ 3001
Amidoessigsäure, Glycocoll, + 50fache Wassermenge	— 3580	—

Lösungswärme der Bernsteinsäure[2]).

$C_4H_4O_4H_2$, bei 110° getrocknet, in 500 ccm, bei 11° . . . — 6400

Lösungswärmen der vier Weinsäuren[3]).

Rechtsweinsäure,	1 Thl. in 40 Thln. Wasser bei 9,7° . . .	— 3275
Linksweinsäure,	" . . .	— 3270
Traubensäure,	" . . .	— 5420
Inactive Weinsäure,	" . . .	— 5240

Lösungswärme des Phenols[4]).

C_6H_6O (94 g) + 100fache Wassermenge . . . — 2075.

Lösungswärme von Phenolderivaten[5]).

Substanz	als Unterschied der Neutralisationswärmen d. ungelösten u. gelösten Säure
Mononitrophenol, flüchtig, Ortho-	— 6328
Mononitrophenol, nicht flüchtig, Para-	— 4800
Monochlorphenol, Schmelzp. 215°, Meta-	— 655
Dichlorphenol, Schmelzp. 213° bis 215° .	— 4291

1) W. Louguinine, Compt. rend. **86**, 1329, 1330; Jahresber. für Chemie f. 1878, 95.
2) P. Chroustchoff, Compt. rend. **89**, 580; Jahresber. für Chemie f. 1879, 108.
3) Berthelot u. Jungfleisch, Compt. rend. **78**, 711; Jahresber. für Chemie f. 1874, 82.
4) Berthelot, Compt. rend. **73**, 672; Jahresber. für Chemie f. 1871, 84.
5) W. Louguinine, Compt. rend. **86**, 1393; Jahresber. für Chemie f. 1878, 96.

Lösungswärme des Resorcins[1]).

$C_6H_6O_2 + 100\,H_2O$ bei 15° . . . — 3936,
„ + „ „ 22° . . . — 3831.

Lösungswärme von Benzoësäure und Abkömmlingen[2]).

Substanz	als Unterschied der Neutralisationswärmen der ungelösten und gelösten Säure
Benzoësäure	— 6500
Nitrobenzoësäure	— 5094
Amidobenzoësäure . . .	— 4160

Lösungswärme gasförmiger Säuren und Basen[3]).

	1 g	1 Mol.
Chlorwasserstoff, HCl	449,6	16 410
Bromwasserstoff, HBr	235,6	19 083
Jodwasserstoff, HJ	147,7	18 900
Schweflige Säure, SO_2	120,4	7 706
Ammoniak, NH_3	514,3	8 743

1) L. Calderon, Compt. rend. 85, 149; Jahresber. für Chemie f. 1877, 103.
2) W. Louguinine, Compt. rend. 86, 1331; Jahresber. für Chemie f. 1878, 95.
3) Favre u. Silbermann, Jahresber. für Chemie f. 1853, 12.

Lösungswärme von Gasen[1].

Absorbirtes Gas		Anzahl der Wassermoleküle	Wärmeentwickelung
Chlor	Cl_2	1000	+ 4 870 cal
Chlor[2]	Cl_2	—	+ 3 000
Schwefelwasserstoff	H_2S	900	+ 4 750
Kohlensäure	CO_2	1500	+ 5 880
Schweflige Säure	SO_2	250	+ 7 690
Untersalpetersäure	NO_2	300	+ 7 750
Ammoniak	H_3N	200	+ 8 435
Chlorwasserstoff	HCl	300	+ 17 310
Bromwasserstoff	HBr	400	+ 19 940
Jodwasserstoff	HJ	500	+ 19 210
Unterchlorige Säure	Cl_2O	—	+ 9 440
Cyan[3]	$(CN)_2$	—	+ 6 800

Lösungswärme der Kohlensäure[4].

CO_2, 44 g, in Wasser + 5600 cal.

Lösungswärme des gasförmigen Methyläthers[5].

C_2H_6O (Gas) = 46 g in der 200fachen Wassermenge bei 17° ... + 8260.

Lösungswärme des Aethylamins und Trimethylamins[6].

Aethylamin, C_2H_7N (Gas) + 400 H_2O bei 19° + 12 910

Trimethylamin, C_3H_9N (Gas) + 270 H_2O bei 20° + 12 900

[1]) J. Thomsen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, 710, 1533; Jahresber. für Chemie f. 1873, 69.

[2]) Berthelot, Compt. rend. 1880, **91**, 192.

[3]) H. Hammerl, Compt. rend. 1880, **90**, 313.

[4]) Berthelot, Compt. rend. 1872, **82**, 27.

[5]) Berthelot, Compt. rend. 1880, **91**, 454.

[6]) Berthelot, Compt. rend. 1880, **91**, 141, 142.

Lösungswärme des Natrons[1]).

	Lösungswärme
$Na_2O + H_2O + Aq$.	+ 55 000
$Na_2O, H_2O + Aq$.	+ 19 500
hiernach Verbindungswärme	
$Na_2O + H_2O = Na_2O, H_2O$.	+ 35 500

Lösungswärme von Basen[2]).

Base und Vorgang		Lösungswärme
Kali . .	$KOH + 200\,H_2O$ bei 11°	+ 12 460
	$KOH, H_2O + 200\,H_2O$	+ 3 600
	$KOH, 2\,H_2O + 200\,H_2O$	— 30
Natron .	$NaOH + 150\,H_2O$ bei 10,5° . . .	+ 9 780
	$NaOH, H_2O + 150\,H_2O$	+ 6 500
Kalk . .	$CaO + 2200\,H_2O$ bei 16°	+ 18 100
	$CaO + 4000$ bis $6000\,H_2O$. . .	+ 19 000
	$CaO, H_2O + 2200\,H_2O$	+ 3 000
Baryt .	$BaO + 700\,H_2O$ bei 15°	+ 28 000
	$BaO, H_2O + 700\,H_2O$	+ 10 200
	$BaO, H_2O, 9\,H_2O + 700\,H_2O$. .	— 14 200
Strontian	$SrO + 1200\,H_2O$ bei 16°	+ 26 800
	$SrO, H_2O + 1200\,H_2O$	+ 9 600
	$SrO, H_2O + 1200\,H_2O$	— 15 000

[1]) N. Beketoff, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1879, 856; Jahresber. für Chemie f. 1879, 123.

[2]) Berthelot.

Lösungswärme von Alkoholen in 100 bis 120 Gewichtstheilen Wasser [1]).

Alkohol	Formel	Lösungswärme ungefähr
Methylalkohol	CH_4O	+ 2000
Aethylalkohol	C_2H_6O	+ 2540
Propylalkohol, normaler . . .	C_3H_8O	+ 3050
Isopropylalkohol, aus Aceton .	C_3H_8O	+ 3450
Isobutylalkohol, Gährungs- . .	$C_4H_{10}O$	+ 2880
Amylalkohol, Gährungs- . . .	$C_5H_{12}O$	+ 2800
Glycerin	$C_3H_8O_3$	+ 1510

Lösungswärme von Alkoholen [2]) bei etwa 15°.

Alkohol	Formel	Molekulargew.	Lösungswärme
Phenol (fest)	C_6H_6O	94	— 2100
Mannit	$C_6H_{14}O_6$	182	— 4600
Dulcit	$C_6H_{14}O_6$	182	— 5900
Glycoseanhydrid	$C_6H_{12}O_6$	180	— 2250
Milchzucker	$C_6H_{12}O_6$	180	— 1830
Rohrzucker	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	— 800

Mischungswärme und specifische Wärme für Aethylalkohol-Wasser-Gemische [3]).

Gew.-Proc. an absolutem Alkohol	Wärmeentwickelung für 5 g Mischung	Specifische Wärme, Wasser = 100, gefunden	berechnete mittlere
100	0,00	60,43	60,43
90	7,70	65,76	64,39
80	12,48	71,69	68,34
70	18,82	78,45	72,30
60	27,26	84,33	76,26
50	35,59	90,63	80,22
45	38,81	94,19	82,19
40	44,86	96,81	84,17
30	47,98	102,60	88,13
20	43,95	104,36	92,09
10	26,69	103,58	96,04
5	—	101,50	—
0	0,00	100	100

[1]) Berthelot, Compt. rend. 82, 247; Jahresber. für Chemie f. 1876, 93.
[2]) Berthelot, Essai de mécanique chimique 1879, 1, 545.
[3]) A. Dupré u. F. J. M. Page, Phil. Trans. 1869, 604, 605; Jahresber. für Chemie f. 1869, 95, 96.

Mischungswärme und specifische Wärme für Methylalkohol-Wasser-Gemische [1]).

Gew.-Procente an Holzgeist	Wärmeentwickelung für 5 g Mischung	Specifische Wärme, Wasser = 100,	
		gefunden	berechnete mittlere
10	20,93	98,58	95,83
20	37,28	95,91	91,67
30	44,74	92,66	87,50
40	45,38	89,22	83,33
50	44,43	84,65	79,16
60	41,49	80,18	75,00
70	34,46	75,50	70,83
80	22,45	70,00	66,66
90	13,16	64,28	62,49
100	—	58,33	58,33

Lösungswärme des Methyl- und des Aethyläthers der Ameisensäure [2]).

$CH(CH_3)O_2$ (flüssig) = 60 Gwthle., 1 Thl. in 33 Thln. Wasser bei 15° . . + 1130,
$CH(C_2H_5)O_2$ „ = 74 „ , „ 40 „ 10° . . + 2100.

Lösungswärme des Methylals, Methylendimethyläthers [3]).

$C_3H_8O_2$, 1 Thl. in 75 Thln. Wasser bei 11° + 3200

Lösungswärme des Chlorals und Chloralhydrats [4]).

Chloralanhydrid, C_2HCl_3O (147,5 g) 1 Thl. + 80 Thle. Wasser von 16°	11 880
Chloralhydrat, C_2HCl_3O, H_2O (165,5 g) 1 Thl. + 8 Thle. Wasser bei 15,1°	— 200
„ „ 15,9°	— 250
„ „ 17,5°	— 400
„ „ 22°	— 840

[1]) A. Dupré und F. J. M. Page, Lond. R. Soc. Proc. 1872, 337; Jahresber. für Chemie f. 1872, 55, 56.
[2]) Ogier, Compt. rend. 1881, **92**, 672, 674.
[3]) Berthelot und Ogier, Compt. rend. 1881, **92**, 774.
[4]) Berthelot, Compt. rend. **85**, 9; Jahresber. für Chemie f. 1877, 125.

Mischungswärme und specifische Wärme für mehrere Flüssigkeitsgemische[1]).

Flüssigkeiten	Gewichtsmenge in g	Zahl der Aequivalente	Specifische Wärme bei $18,5^0$	Mittlere Wärmecapacität der Bestandtheile	Beobachtete Wärmecapacität der Mischung bei $18,5^0$	Temperaturänderung	Gesammte Wärmeentwickelung	Volum der Mischung in Procenten d. Summe der Volume der Bestandtheile
Wasser	50,00	3	1,0000	0,7940	0,8317	— $9,75^0$	— 894,08	94,65
Blausäure	50,00	1	0,5881					
Alkohol	37,70	1	0,5790	0,3666	0,3903	— 5,90	— 231,20	101,70
Schwefelkohlenstoff . . .	62,30	2	0,2381					
Chloroform	50,00	1	0,2250	0,2315	0,2266	— 5,10	— 141,29	100,65
Schwefelkohlenstoff . . .	50,00	$3^1/_7$	0,2381					
Alkohol	45,32	1	0,5790	0,5540	0,5642	— 3,60	— 184,04	99,09
Aether	54,68	$1^1/_2$	0,5334					
Aether	39,36	1	0,5334	0,3543	0,3673	— 3,60	— 161,80	100,29
Schwefelkohlenstoff . . .	60,64	$1^2/_2$	0,2381					
Chloroform	91,22	4	0,2250	0,2561	0,2740	— 2,40	— 71,62	100,04
Alkohol	8,78	1	0,5790					
Chloroform	60,66	1	0,2250	0,3642	0,3890	+ 2,40	+ 177,53	99,67
Alkohol	39,34	$1^2/_3$	0,5790					
Wasser	54,00	6	1,0000	0,8063	0,9047	+ 8,30	+ 803,65	96,43
Alkohol	46,00	1	0,5790					
Aether	33,33	$1^3/_5$	0,5334	0,3278	0,3610	+ 14,40	+ 629,74	98,70
Chloroform	66,67	1	0,2250					

[1]) Bussy u. Buignet, Compt. rend. **64**, 330, 411; Jahresber. für Chemie f. 1867, 69.

Lösungswärme des Kieselsäureäthers in Alkohol[1]).

Substanz	Lösungsmittel	Lösungswärme
$Si(C_2H_5O)_4$	überschüssiger Alkohol	— 1060

Lösungswärmen von Phosphor, Jod und Phosphortrijodid in Schwefelkohlenstoff[2]).

P = 31 Gewthle. + 34 CS_2 = 34 . 76 Gewthle. . .	— 460
J = 127 „ + 34 CS_2 = „ . .	— 2400
PJ_3 = 412 „ + 34 CS_2 = „ . .	— 3300

Lösungswärme des Schwefels in Schwefelkohlenstoff[3]).

S = 32 Gewthle. + Schwefelkohlenstoff . . . — 410

4. Einfluss der Temperatur auf Mischungs-, Lösungs- und Verdünnungs-Wärmen.

Der Einfluss der Temperatur auf die Wärmeentwickelung bei chemischen Vorgängen überhaupt bestimmt sich ganz allgemein nach der schon auf S. 212 entwickelten Gleichung (38):

$$Q_\tau = Q_t + U - V.$$

Hierin bedeuten Q_τ und Q_t die Wärmeentwickelungen bei den Temperaturen τ^0 und t^0, U die Gesammtwärmeaufnahme der vor und V diejenige der nach dem Vorgang vorhandenen Körper zwischen den Temperaturen t^0 und τ^0.

Die bei der Mischung der Gewichtsmengen m_1 und m_2 zweier Flüssigkeiten von der Anfangstemperatur t^0 beobachtete Wärmeentwickelung sei Q_t. Gesucht sei die Mischungswärme Q_τ bei der Anfangstemperatur τ^0. Ist c_1 und c_2 die specifische Wärme der beiden auf einander einwirkenden Körper zwischen den Temperaturen t^0 und τ^0 und c die specifische Wärme des Mischproductes zwischen denselben Temperaturen, so ist

$$U = (m_1 c_1 + m_2 c_2)(\tau - t), \quad V = (m_1 + m_2)\, C(\tau - t).$$

[1]) J. Ogier, Compt. rend. **88**, 971; Jahresber. für Chemie f. 1879, 119.
[2]) J. Ogier, Compt. rend. 1881, **92**, 84.
[3]) Berthelot, Ann. chim. phys. 1872, (4) **26**, 463, 467.

Daher hat man

$$Q_\tau = Q_t + (m_1 c_1 + m_2 c_2)(\tau - t) - (m_1 + m_2)\, C(\tau - t) \quad . \; . \; . \quad (41)$$

Es wird $Q_\tau = Q_t$, wenn $m_1 c_1 + m_2 c_2 = (m_1 + m_2)\, C$ oder $\frac{m_1 c_1 + m_2 c_2}{m_1 + m_2} = C$, d. h. wenn die berechnete mittlere Wärmecapacität der Bestandtheile gleich ist der beobachteten Wärmecapacität des Mischproductes. Es wird $Q_\tau > Q_t$, wenn $\frac{m_1 c_1 + m_2 c_2}{m_1 + m_2} > C$. Es wird $Q_\tau < Q_t$, wenn $\frac{m_1 c_1 + m_2 c_2}{m_1 + m_2} < C$. Dem entsprechend zeigt die Mischung von Blausäure und Wasser, für welche nach der Tabelle auf S. 349 $\frac{m_1 c_1 + m_2 c_2}{m_1 + m_2} = 0{,}794$ und $C = 0{,}832$ ist, bei der Anfangstemperatur $t = 0^0$ eine Temperaturerniedrigung von $6{,}4^0$, bei der Anfangstemperatur 14^0 eine Temperaturerniedrigung von $9{,}75^0$; bei höherer Temperatur eine geringere Wärmeentwickelung, eine höhere Wärmeabsorption, als bei niedrigerer.

Der Einfluss der Temperatur auf die Wärmeentwickelung beim Lösen und beim Verdünnen concentrirterer Lösungen lässt sich auch in folgender Weise erschliessen [1]). Es sei C die Molekularwärme (siehe S. 98) eines Salzes, $n\,H_2O$ die Wassermenge für Lösung von 1 Mol. Salz, $18\,n + K$ die Wärmecapacität dieser Lösung. Nach vorliegenden Beobachtungen (vgl. S. 257 ff. u. 291 ff.) ist $K < C$ und selbst < 0 für verdünntere Lösungen. Zwischen den Temperaturen t bis τ ist die Wärmecapacität der Bestandtheile für sich $U = (18\,n + C)(\tau - t)$ und diejenige der Lösung $V = (18\,n + K)(\tau - t)$, folglich $U - V = (C - K)(\tau - t)$. Folglich ist $Q_\tau = Q_t + (C - K)(\tau - t)$. Ist nun $K < C$, wie dies z. B. für die Lösungen eines wasserfreien Salzes in einer grösseren Wassermenge stets der Fall ist, und es wird bei einer Temperatur t beim Lösen Wärme gebunden, so wird diese Wärmebindung fortwährend wachsen in dem Maasse, als die Anfangstemperatur τ abnimmt gegenüber t. Die Wärmebindung wird dagegen um so geringer werden, je höher die Anfangstemperatur wird, bis bei einer gewissen Temperatur die Lösung ohne Wärmebindung und ohne Wärmeentbindung stattfindet. Bei weiterem Steigen der Anfangstemperatur tritt eine mit dieser Temperatur zunehmende Wärmeentbindung ein. Wird umgekehrt bei einer Temperatur t Wärme entbunden, so nimmt mit abnehmender Anfangstemperatur τ die Wärmeentbindung ab, wird bei einer gewissen Grenze gleich 0 und geht bei weiterem Sinken der Anfangstemperatur in eine wachsende Wärmebindung über.

[1]) Berthelot, Compt. rend. 78, 1722 bis 1730; Jahresber. für Chemie f. 1874, 77.

Für die Temperatur τ der Lösung ohne Wärmeentwickelung besteht die Gleichung $Q_\tau = Q_t + U - V = Q_t + (18n + C)(\tau - t) - (18n + K)(\tau - t) = 0$, woraus

$$\tau = -\frac{Q_t}{C - K} + t \quad \ldots\ldots \quad (42)$$

So z. B. findet beim Lösen von wasserfreiem Natriumsulfat folgende Wärmeentwickelung bei 21,5° statt:

$$Na_2SO_4 (142\,g) + 400\,H_2O\ (7200\,g) \ldots + 780\ \text{cal.}$$

Es sei nun die Temperatur zu berechnen, bei welcher die Lösung ohne Wärmeentwickelung statthat. Für das feste Salz ist die Molekularwärme $C = 32{,}5$; diejenige des Anfangssystems $= 7200 + 32{,}5 = 7232{,}5$. Für das Endsystem, d. h. die entstehende Lösung ist nach dem Mittelwerth vorliegender Bestimmungen [1]) die specifische Wärme 0,980, die Molekularwärme 7196; daher $C - K = 36{,}5$. Daher ist die Temperatur der Lösung ohne Wärmeentwickelung:

$$\tau = -\frac{780}{36{,}5} + 21{,}5^0 = -0{,}5^0.$$

Aus unmittelbaren Beobachtungen bei + 2,5°, + 3°, + 3,9°, welche alle eine kleine Wärmebindung ergaben, bestimmt sich die Temperatur, bei welcher die Lösung ohne Wärmeentwickelung stattfindet, zu ungefähr 7°. Die Sicherheit der Berechnung von τ leidet an dem Missstand, dass der Divisor sich als eine kleine Differenz grosser Versuchswerthe darstellt, mithin kleine Fehler in der Bestimmung der letzteren einen verhältnissmässig grossen Einfluss auf das Ergebniss der Berechnung haben. Weiterhin liegt der angestellten Berechnung die Voraussetzung zu Grunde, dass innerhalb der in Betracht kommenden Temperaturgrenzen sich die Wärmecapacität weder für die Lösung noch für ihre Bestandtheile ändert. Bezüglich des krystallisirten Kaliumcarbonats, K_2CO_3, $1^1/_2\,H_2O$, welches sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Abkühlung löst, lehrt die Rechnung, dass die Lösung innerhalb der dem Versuch zugänglichen Grenzen bald unter Bindung, bald unter Entbindung von Wärme sich vollzieht. Demgemäss wurden folgende Wärmeentwickelungen beobachtet:

$$K_2CO_3,\ 1^1/_2\,H_2O + 360\,H_2O \begin{cases} \text{bei} & 17{,}6^0 \ldots\ldots - 244\ \text{cal} \\ \text{gegen} & 32^0 \ldots\ldots + 240\ \text{cal.} \end{cases}$$

Die Wärmeentwickelung 0 muss nahe 25° liegen. Entsprechende Berechnungen lehren, dass die bei gewöhnlicher Temperatur statthabende Wärmebindung beim Lösen Null werden und dann in eine Wärmeentbindung übergehen würde:

[1]) Schüller, Jahresber. für Chemie f. 1869, 94; siehe Kp. XXII, S. 295.
Marignac, Jahresber. für Chemie f. 1870, 106; „ 299.
Thomsen, Jahresber. für Chemie f. 1870, 101; „ 292.

für KCl in 100 H_2O gegen 130°,
für $NaNO_3$ in 100 H_2O gegen 160°,
für KNO_2 in 200 H_2O gegen 200°.

Für die Verdünnung einer Lösung von 1 Mol. Salz in n Mol. Wasser durch weitere n_1 Mol. Wasser wird $U = [18(n + n_1) + K](\tau - t)$ und $V = [18(n + n_1) + K_1](\tau - t)$, demnach

$$Q_\tau = Q_t + U - V = Q_t + (K - K_1)(\tau - t).$$

Da nun stets $K > K_1$, so nimmt mit steigender Anfangstemperatur die Wärmeentwickelung beim Verdünnen zu, eine Wärmebindung bei t^0 nimmt also bei steigender Temperatur allmählich ab, wird Null und geht in eine zunehmende Wärmeentbindung über.

Für die Temperatur der Verdünnung ohne Wärmeentwickelung besteht die Gleichung: $Q_\tau = Q_t + U - V = Q_t + (K - K_1)(\tau - t) = 0$, woraus

$$\tau = -\frac{Q_t}{K - K_1} + t \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (43)$$

5. Einfluss der Volumänderungen auf die Lösungswärme.

Die Auflösung eines Salzes ist in der Regel von einer Verminderung des Gesammtvolums begleitet. Diese lässt sich leicht bestimmen durch Vergleichung der Dichte der Salzlösung mit den Dichten des Salzes und des Lösungsmittels. Da nun auch durch Abkühlung, durch Entziehung einer gewissen Wärmemenge, eine Volumverminderung des Wassers bewirkt werden kann, so kann man die Anzahl der Wärmeeinheiten leicht ableiten, welche einer gewissen Contraction des Wassers entsprechen. Nimmt ein Salz beim Krystallisiren Wasser auf, so findet auch bei der Krystallbildung eine starke Contraction statt, die sich bei bekannter Dichte und Zusammensetzung des Salzes sowohl im wasserfreien als auch im krystallisirten wasserhaltigen Zustande leicht berechnen lässt. Die Volumänderungen beim Lösen lassen sich erkennen, wenn die Dichte der Salze und der Lösungen bestimmt sind. Der Einfluss der Raumänderungen auf die Wärmeentwickelung ergiebt sich dann weiter unter Berücksichtigung der bekannten Wärmeausdehnung des Wassers. An folgendem Beispiel soll die betreffende Ableitung näher erläutert werden.

Für das krystallisirte Natriumcarbonat, $CO_3Na_2, 10H_2O$, beträgt die Dichte $D = 1{,}456$ und das Molekulargewicht $M = 286$ Gewichtseinheiten. Daher ist das Molekularvolum des Salzes $V = \frac{M}{D} = \frac{286}{1{,}456} = 196{,}4$ Volumeinheiten. Eine Lösung desselben enthielt 1 Molekül wasserfreies Salz in 2000 Volumeinheiten oder Gewichtseinheiten Wasser.

Es kamen also auf 1 Molekül wasserhaltiges Salz, $CO_3Na_2, 10 H_2O$, an Lösungswasser $w = 2000 - 10.18 = 1820$ Gewichts- oder Volumeinheiten. Das Molekül der Lösung, d. h. das Gewicht der 1 Molekül des gelösten Salzes enthaltenden Lösung, betrug demnach $m = 286 + 1820 = 2106$ Gewichtseinheiten. Die Dichte der Lösung wurde gefunden zu $d = 1{,}0519$. Daher ist das Molekularvolum der Lösung $v = \frac{m}{d} = \frac{2106}{1{,}0519} = 2002$ Volumeinheiten. Die Summe der Volume der Lösungsbestandtheile vor der Lösung ist sonach $V + w = 196{,}4 + 1820$; das Volum der entstandenen Lösung $v = 2002$. Folglich beträgt die Contraction $C = 196{,}4 + 1820 - 2002 = 14{,}4$ Volumeinheiten.

Es werde nun angenommen, dass diese Contraction sich nur auf das Lösungswasser erstreckt habe, und das Volum des wasserhaltigen Salzes beim Lösen ungeändert geblieben sei. Dann leitet sich die thermische Wirkung dieser Volumänderung in folgender Weise ab. Wird bei gewöhnlicher Temperatur die Volumeinheit Wasser, welche zugleich die Gewichtseinheit darstellt, um 1^0 erwärmt, d. h. wird ihr 1 cal zugeführt, so dehnt sie sich aus um 0,000132 ihres Volums, d. i. um 0,000132 Volumeinheiten. Umgekehrt zieht sich die Einheit des Gewichts oder Volums Wasser um 0,000132 Volumeinheiten zusammen bei Entziehung von 1 cal. Will man A Volumeinheiten sich um 0,000132 Volumeinheiten zusammenziehen lassen, so muss man denselben ebenfalls im Ganzen nur 1 Wärmeeinheit entziehen. Dabei wird jede Volumeinheit nur um $\frac{1^0}{A}$ abgekühlt und zieht sich nur um $\frac{0{,}000132}{A}$ Volumeinheiten zusammen. Die Gesammtcondensation der A Volumeinheiten ist aber $\frac{0{,}000132\ A}{A} = 0{,}000132$ Volumeinheiten bei Entziehung von insgesammt 1 cal. Also ist die Wärmewirkung nur abhängig von dem absoluten Werth der Volumänderung, sie beträgt 1 cal für eine Contraction um 0,000132 Volumeinheiten, einerlei auf welche Wassermenge sich die Contraction erstreckt. Wenn aber für eine Contraction um 0,000132 Volumeinheiten 1 cal abgegeben wird, so beträgt die Wärmeentwickelung für eine Contraction um 1 Volumeinheit $= \frac{1}{0{,}000132} = 7576$ cal. Bei der obigen Lösung von 1 Mol. krystallisirtem Natriumcarbonat, $CO_3Na_2, 10 H_2O$, war aber die Volumverminderung $C = 14{,}4$ Volumeinheiten. Daher beträgt die dieser Contraction entsprechende Wärmeentwickelung $7576 . 14{,}4 = 109094$ cal. Man findet die der Contraction entsprechende Wärmeentwickelung, indem man den in Volumeinheiten gegebenen Betrag der Contraction C mit 7576 multiplicirt, also ist die Contractionswärme $= 7576\ C$.

Nimmt man als Gewichtseinheiten Gramme, so sind als Volumeinheiten Cubikcentimeter einzusetzen; wählt man dagegen als Gewichtseinheiten Kilogramme, eine 1000 mal so grosse Einheit, so sind als Volumeinheiten auch Tausende von Cubikcentimetern, d. h. Liter einzusetzen. Selbstverständlich sind in beiden Fällen die Zahlenergebnisse die gleichen, da 1 ccm Wasser = 1 g und 1 l Wasser = 1 kg wiegt.

Die allgemeine Formel für die Berechnung der Contraction beim Lösen und der Contractionswärme würde folgende Gestalt annehmen. Gelten für ein beliebiges Salz die gleichen Bezeichnungen, wie in vorstehendem Beispiel, ist nämlich M das Molekulargewicht des Salzes, D dessen Dichte, w das Volum und zugleich das Gewicht des Lösungswassers für 1 Mol. Salz, d die Dichte der entstandenen Salzlösung; so ist das Molekularvolum des Salzes $V = \frac{M}{D}$, das Molekül der Lösung $m = M + w$, deren Molekularvolum $v = \frac{M + w}{\alpha}$. Demnach beträgt die beim Lösen stattgefundene Contraction $C = V + w - v = \frac{M}{D} + w - \frac{M + w}{d}$ und weiter die Contractionswärme:

$$CW = (V + w - v)\,7576 = \left(\frac{M}{D} + w - \frac{M + w}{d}\right) 7576 \text{ cal} \quad . (44)$$

Nachstehende Tabelle giebt für mehrere Salze die Dichte des wasserhaltigen Salzes, sowie der Lösung, die Contraction sowie Contractionswärme und die Lösungswärme [1]):

Salz	Dichte des wasserhaltigen Salzes	Dichte der Lösung der durch die Formel gegebenen Menge des wasserfreien Salzes in 2 l Wasser	Contraction	Contractionswärme	Lösungswärme
$Cl_2Ca, 6H_2O$. . .	1,701	1,0439	— 1,6	— 12 122	— 3 258
$Cl_2Sr, 6H_2O$. . .	1,932	1,0667	+ 6,4	+ 48 486	— 7 172
$Cl_2Ba, 6H_2O$. . .	3,054	1,0887	14,4	109 094	— 4 836
$Br_2Na_2, 4H_2O$. . .	2,165	1,0768	8,0	60 608	— 9 764
$Br_2Sr, 6H_2O$. . .	2,358	1,1024	4,2	31 820	— 6 224
$J_2Na_2, 4H_2O$. . .	2,448	1,1104	8,8	66 668	— 14 768
$(NO_3)_2Ca, 4H_2O$. .	1,878	1,0578	7,8	59 092	— 8 122
$(NO_3)_2Sr, 4H_2O$. .	2,249	1,0811	8,4	63 638	— 12 830
$SO_4Na_2, 10H_2O$. .	1,455	1,0606	21,8	165 156	— 18 600
$SO_4Cu, 5H_2O$. . .	2,248	1,0776	16,6	125 762	— 2 578
$SO_4Al^2/_3, 6H_2O$. .	1,767	1,0568	16,0	128 792	+ 2 718
$SO_4Cr^2/_3, 5H_2O$. .	1,867	1,0600	17,8	134 852	— 2 170
$SO_4\,{}^1/_2(K_2Cu), 7H_2O$	2,186	1,0713	24,8	187 884	— 13 708
$CO_3Na_2, 10H_2O$. .	1,456	1,0519	14,4	109 094	— 15 680
$B_2O_7Na_2, 10H_2O$.	1,711	1,0190	27,0	204 552	— 22 220
$B_2O_6, 6H_2O$. . .	1,493	1,0106	13,8	104 548	—

[1]) Nach P. A. Favre u. C. A. Valson, Compt. rend. 77, 579, 582, 583; Jahresber. für Chemie f. 1872, 76, 78.

In fast allen Fällen steht einer bedeutenden positiven Contractionswärme eine beobachtete negative Lösungswärme gegenüber. Hiernach wird die Wärmeentbindung bei der Contraction meist überwogen durch die für die Lösung an sich aufzuwendende Wärmemenge.

XXIV. Neutralisationswärmen.

Verfahren zur Messung von Neutralisationswärmen wurden schon auf S. 227 und S. 229 beschrieben.

1. Neutralisation der Säuren und Basicität derselben.

Zur Feststellung der Basicität der Säuren auf thermochemischem Wege [1]) muss man die Base auf die Säuren in sehr verschiedenen Mengenverhältnissen einwirken lassen. Denn um den Charakter einer Säure festzustellen, sind wenigstens drei Bestimmungen nothwendig, nämlich die thermische Reaction bei äquivalenten Mengen, diejenige bei Ueberschuss der Säure und diejenige bei Ueberschuss der Base. In den betreffenden nachfolgenden Zusammenstellungen sind die Ergebnisse auf die Molekularformeln bezogen. Die Concentration der Natronlösung ist für die Mehrzahl der Bestimmungen $NaOH + 200 H_2O$. Die Lösungen der Säuren enthalten ebenfalls für jedes Aequivalent 200 Moleküle Wasser, z. B. $NO_3H + 200 H_2O$ und $SO_4H_2 + 400 H_2O$. Der Kürze wegen ist das Molekül solcher Lösungen durch $NaOHAq$, NO_3HAq und SO_4H_2Aq bezeichnet. Die erste der beiden nachstehenden Tabellen enthält die Wärmeentwickelung bei der Reaction von einem Molekül Natronhydrat auf verschiedene Mengen von Säurehydrat. Diese Reaction ist ausgedrückt durch die Formel $(NaOHAq, \alpha QAq)$, in der Q das Molekül der Säure und α die Anzahl der Säuremoleküle bezeichnet. Die zweite Tabelle enthält die Wärmeentwickelung bei der Reaction von einem Molekül Säurehydrat auf verschiedene Mengen Natronhydrat. Diese Reaction ist ausgedrückt durch die Formel $(\alpha NaOHAq, QAq)$, in der α die Anzahl der Moleküle Natronhydrat bezeichnet.

[1]) Nach J. Thomsen, Pogg. Ann. **138**, 65, 201, 498; **139**, 193; **140**, 88, 497; insbesondere **140**, 530 bis 540; Jahresber. für Chemie f. 1871, 99 bis 106.

$(NaOHAq, \alpha QAq)$:

Q = Ein Molekül		α					
Name	Formel	2	1	½	⅓	¼	⅙
a) Einbasische Säuren:							
Chlorwasserstoffsäure .	HCl	13700	13700	6850	—	—	—
Bromwasserstoffsäure .	HBr	13700	13700	6850	—	—	—
Jodwasserstoffsäure . .	HJ	13600	13700	6850	—	—	—
Fluorwasserstoffsäure .	HFl	16000	16300	8200	—	—	—
Schwefelwasserstoffs.[1] .	HSH	7700	7700	3900	—	—	—
Cyanwasserstoffsäure . .	HNC	2800	2800	1400	—	—	—
Salpetersäure	HNO_3	13600	13700	6800	—	—	—
Unterphosphorige Säure	HPH_2O_2	15400	15200	7600	—	—	—
Metaphosphorsäure . .	HPO_3	14200	14400	—	—	—	—
Ameisensäure	$HCHO_2$	—	13200	—	—	—	—
Essigsäure	$HC_2H_3O_2$	13200	13200	6600	—	—	—
b) Zweibasische Säuren:							
Fluorsiliciumwasserstoffs.	H_2SiFl_6	—	13300	13300	[2]	—	—
Chlorplatinwasserstoffs. .	H_2PtCl_6	—	13600	13600	—	6800	4600
Schwefelsäure	H_2SO_4	14200	14600	15500	—	7800	—
Selensäure	H_2SeO_4	—	14800	15200	—	7600	—
Chromsäure	H_2CrO_4	—	13100	12400	—	6300	—
Schweflige Säure . . .	H_2SO_3	—	15900	14500	—	7300	—
Selenige Säure	H_2SeO_3	—	14800	13500	—	6900	—
Unterschwefelsäure . .	$H_2S_2O_6$	—	—	13500	—	—	—
Phosphorige Säure . . .	H_2PHO_3	14900	14800	14200	9600	—	—
Kohlensäure[3]	H_2CO_3	—	11000	10100	—	5100	—
Borsäure	$H_2B_2O_4$	12900	11100	10000	6800	—	3400
Kieselsäure	H_2SiO_3	6500	4300	2600	—	1350	—
Zinnsäure	H_2SnO_3	—	—	—	—	2400	—
Oxalsäure	$H_2C_2O_4$	13800	13800	14100	—	7100	—
Bernsteinsäure	$H_2C_4H_4O_4$	—	12400	12100	—	6100	—
Weinsäure	$H_2C_4H_4O_6$	—	12400	12700	8600	—	—
c) Dreibasische Säuren:							
Citronensäure	$H_3C_6H_5O_7$	—	12400	12500	12700	—	6900
Orthophosphorsäure . .	H_3PO_4	14700	14800	13500	11300	—	5900
Arsensäure	H_3AsO_4	14700	15000	13800	12000	—	6200
d) Vierbasische Säuren:							
Pyrophosphorsäure . .	$H_4P_2O_7$	—	14400	14300	—	13200	9100

[1]) Die Zahlen gelten für die Reaction der Säure in wässeriger Lösung ebenso wie die anderen Säuren.

[2]) Der gefundene Werth lässt sich nicht benutzen, wegen der Zersetzung der Säure durch einen Ueberschuss von Alkali.

[3]) Die Zahlen gelten für Kohlensäure in wässeriger Lösung.

$(\alpha \, NaOH \, Aq, Q \, Aq)$:

Q = Ein Molekül		α					
Name	Formel	½	1	2	3	4	6
a) Einbasische Säuren:							
Chlorwasserstoffsäure .	HCl	6850	13700	13700	—	—	—
Bromwasserstoffsäure .	HBr	6850	13700	13700	—	—	—
Jodwasserstoffsäure . .	HJ	6800	13700	13700	—	—	—
Fluorwasserstoffsäure .	HFl	8000	16300	16300	—	—	—
Schwefelwasserstoffs.[1] .	HSH	3900	7700	7800	—	—	—
Cyanwasserstoffsäure . .	HNC	1400	2800	2700	—	—	—
Salpetersäure	HNO_3	6800	13700	13700	—	—	—
Unterphosphorige Säure	HPH_2O_2	7700	15200	15300	—	—	—
Metaphosphorsäure . .	HPO_3	7100	14400	—	—	—	—
Ameisensäure	$HCHO_2$	—	13200	—	—	—	—
Essigsäure	$HC_2H_3O_2$	6600	13200	13200	—	—	—
b) Zweibasische Säuren:							
Fluorsiliciumwasserstoffs.	H_2SiFl_6	—	13300	26600	—	—	—
Chlorplatinwasserstoffs. .	H_2PtCl_6	—	13600	27200	—	27200	27300
Schwefelsäure	H_2SO_4	7100	14600	31000	—	31000	—
Selensäure	H_2SeO_4	—	14800	30400	—	30400	—
Chromsäure	H_2CrO_4	—	13100	24700	—	25200	—
Schweflige Säure . . .	H_2SO_3	—	15900	29000	—	29300	—
Selenige Säure	H_2SeO_3	—	14800	27000	—	27500	—
Unterschwefelsäure . .	$H_2S_2O_6$	—	—	27100	—	—	—
Phosphorige Säure . . .	H_2PHO_3	7400	14800	28400	28900	—	—
Kohlensäure[1]	H_2CO_3	—	11000	20200	—	20600	—
Borsäure	$H_2B_2O_4$	6400	11100	20000	20500	—	20600
Kieselsäure	H_2SiO_3	3200	4300	5200	—	5400	—
Zinnsäure	H_2SnO_3	—	—	—	—	9600	—
Oxalsäure	$H_2C_2O_4$	6900	13800	28300	—	28500	—
Bernsteinsäure	$H_2C_4H_4O_4$	—	12400	24200	—	24400	—
Weinsäure	$H_2C_4H_4O_6$	—	12400	25300	25800	—	—
c) Dreibasische Säuren:							
Citronensäure	$H_3C_6H_5O_7$	—	12400	25000	38200	—	41600
Orthophosphorsäure . .	H_3PO_4	7300	14800	27100	34000	—	35300
Arsensäure	H_3AsO_4	7400	15000	27600	35900	—	37400
d) Vierbasische Säuren:							
Pyrophosphorsäure . .	$H_4P_2O_7$	—	14400	28600	—	52700	54500

[1]) Gültig für die Säure in wässeriger Lösung.

Aus der ersten Tabelle geht als allgemein gültiges Gesetz für sämmtliche Säuren hervor: a) wenn ein Molekül Natronhydrat in wässeriger Lösung auf eine Säure reagirt, so ist die Wärmeentwickelung sehr nahe proportional der Säuremenge, bis diese 1, $^1/_2$, $^1/_3$ oder $^1/_4$ Molekül beträgt, je nachdem die Säure eine ein-, zwei-, drei- oder vierbasische ist; b) wenn

aber die Säuremenge die zur Bildung des normalen Salzes nöthige Menge übersteigt, so zeigt sich ein Unterschied zwischen den Säuren, indem die durch den Ueberschuss der Säure hervorgebrachte Wärmeentwickelung entweder Null, positiv oder negativ wird. Aus der zweiten Tabelle geht in Uebereinstimmung mit dem eben Entwickelten hervor: a) wenn ein Molekül einer Säure in wässeriger Lösung auf Natronhydrat reagirt, so steigt die Wärmeentwickelung in einer Mehrzahl von Fällen annähernd proportional der Natronmenge, bis diese 1, 2, 3 oder 4 Moleküle Natronhydrat beträgt, je nachdem die Säure eine ein-, zwei, drei- oder vierbasische ist; b) wird aber die Menge des Natrons über diese Grösse hinaus vermehrt, so tritt keine bedeutende Aenderung in der Wärmeentwickelung hervor. Wenn auf anderem Wege die Grösse des Moleküls bestimmt worden ist, lässt sich durch diese Art der Untersuchung ganz bestimmt die Basicität der Säure, wenn sie überhaupt eine solche besitzt, bestimmen.

Gemäss den obigen Versuchen hat man die folgenden Neutralisationswärmen von Säuren zu normalen Natronsalzen.

Q		(2 NaHO Aq, Q Aq)
Fluorwasserstoffsäure	$2\,HFl$	32 540
Schwefelsäure	H_2SO_4	31 380
Selensäure	H_2SeO_4	30 390
Unterphosphorige Säure	$2\,HPO_2H_2$	30 320
Schweflige Säure	H_2SO_3	28 970
Metaphosphorsäure	$2\,HPO_3$	28 750
Phosphorige Säure	H_2PO_3H	28 370
Oxalsäure	$H_2C_2O_4$	28 280
Chlorwasserstoffsäure	$2\,HCl$	27 480
Bromwasserstoffsäure	$2\,HBr$	27 500
Jodwasserstoffsäure	$2\,HJ$	27 350
Chlorsäure	$2\,HClO_3$	27 520
Salpetersäure	$2\,HNO_3$	27 360
Unterschwefelsäure	$H_2S_2O_6$	27 070
Selenige Säure	H_2SeO_3	27 020
Chlorplatinsäure	H_2PtCl_6	27 220
Fluorsiliciumsäure	H_2SiFl_6	26 620
Aetherschwefelsäure	$2\,HC_2H_5SO_4$	26 930
Ameisensäure	$2\,HCHO_2$	26 400
Essigsäure	$2\,HC_2H_3O_2$	26 310
Pyrophosphorsäure	$\frac{1}{2}\,H_4P_2O_7$	26 370
Orthophosphorsäure	H_2PO_4H	27 080
Orthoarsensäure	H_2AsO_4H	27 580
Citronensäure	$\frac{2}{3}\,H_3C_6H_5O_7$	25 470
Weinsäure	$H_2C_4H_4O_6$	25 310
Bernsteinsäure	$H_2C_4H_4O_4$	24 160
Chromsäure	H_2CrO_4	24 720
Kohlensäure	H_2CO_3	20 180
Borsäure	$H_2B_2O_4$	20 010
Unterchlorige Säure	$2\,HClO$	19 370
Schwefelwasserstoffsäure	$2\,HSH$	15 480
Cyanwasserstoffsäure	$2\,HCy$	5 530
Zinnsäure	$\frac{1}{2}\,H_4SnO_4$	4 780
Kieselsäure	$\frac{1}{2}\,H_4SiO_4$	2 710

Die hier angegebene Neutralisationswärme ist für alle Säuren, auch für die Kohlensäure und Schwefelwasserstoffsäure, für die verdünnte wässerige Lösung gültig.

Bezüglich der Schwefelwasserstoffsäure thun die obigen thermischen Beobachtungen dar, dass bei der angewandten Verdünnung kein Schwefelnatrium in beträchtlicher Menge, sondern vorwiegend Schwefelwasserstoffschwefelnatrium gebildet wird. Die Einfach-Schwefelmetalle erfahren bei ihrer Auflösung in Wasser eine theilweise mit der Wassermenge zunehmende Umsetzung in Metallsulfhydrat und Metalloxydhydrat: $M_2S + H_2O = MSH + MOH$. Demzufolge destillirt aus Einfach-Schwefelnatrium und ätherschwefelsaurem Kali um so mehr Einfach-Schwefeläthyl und um so weniger Mercaptan mit Wasser über, je geringer die vorhandene Wassermenge ist[1]). Auch giebt Einfach-Schwefelbaryum beim Erkalten der heissen Lösung Krystalle von Baryumsulfhydrat und Baryumoxydhydrat.

Neutralisationswärme verschiedener Säuren durch verdünnte Kalilauge[2]).

Cyanwasserstoffsäure:	HCy (verdünnt)	+	$^1/_2\,K_2O$ (verdünnt)			+ 3 000
Schwefelwasserstoffsäure:	H_2S	„	+	„	„	+ 7 700
Carbolsäure:	C_6H_6O	„	+	„	„	+ 7 800
Borsäure:	$^1/_2\,B_2O_3$	„	+	„	„	+ 10 000
Kohlensäure:	CO_2	„	+	„	„	+ 11 000
Chlorwasserstoffsäure:	HCl	„	+	„	„	+ 13 700
Salpetersäure:	NO_3H	„	+	„	„	+ 13 800
Essigsäure:	$C_2H_4O_2$	„	+	„	„	+ 13 300

Neutralisationswärme der Ueberjodsäure[3]).

n	$(JO_6H_5Aq, nKOHAq)$	m	$(mJO_6H_5Aq, KOHAq)$
1	5 150	$^1/_5$	6 410
$1^1/_2$	16 560	$^1/_3$	9 910
2	26 590	$^2/_5$	11 290
$2^1/_2$	28 230	$^1/_2$	13 300
3	29 740	$^2/_3$	11 010
5	32 040	1	5 150

Demnach scheint die Grenze der normalen Neutralisation erreicht mit $^1/_2$ Molekül Säure auf 1 Molekül Alkali.

1) H. Kolbe und Müller, Journ. prakt. Chem. 1871, (2) **4**, 412; Jahresber. für Chemie f. 1872, 209.

2) Berthelot, Compt. rend. **87**, 671; Jahresber. für Chemie f. 1878, 113.

3) J. Thomsen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, 2; Jahresber. für Chemie f. 1873, 100.

Neutralisationswärme der Jodsäure[1]).

JO_3H (1 Aeq. in 1 l) + $^1/_2K_2O$ (1 Aeq. in 1 l) = JO_3K (gelöst) bei 13°	+ 14 300
„ (1 Aeq. in 4 l) + „ (1 Aeq. in 4 l) = „	+ 14 250

Neutralisationswärme der Chlorsäure[2]) und Ueberchlorsäure[3]) bei 15°.

ClO_3H (verdünnt) + $^1/_2Na_2O$ (verdünnt) . .	+ 13 700
„ „ + $^1/_2K_2O$ „ . .	+ 13 700
„ „ + $^1/_2BaO$ „ . .	+ 13 800
ClO_4H (verdünnt) + $^1/_2BaO$ „ . .	+ 13 800

Weitere Neutralisationswärmen der Ueberchlorsäure sind auf S. 367 nachgetragen.

Neutralisationswärme der unterchlorigen Säure[4]).

$ClOH$ (verd.) . .	+ $^1/_2K_2O$ (verd.)	+ 9600
	+ $^1/_2Na_2O$ (verd.) . . .	+ 9500
	+ $^1/_2BaO$ (verd.) . . .	+ 9800

Neutralisationswärme der salpetrigen Säure[5]).

NO_2H (verd.) . .	+ $^1/_2$ BaO (verd.)	+ 9300
	+ NH_3 (verd.)	+ 8800
	+ $^1/_2Ag_2O$ (gefällt), Salz gelöst, .	+ 3400

Neutralisationswärme der Schwefelsäure[6]).

$^1/_2SO_4H_2$ (49 g in 2 l) + NH_3 (17 g in 1 l) bei 22°:	
Säure frisch erwärmt und frisch gelöst	+ 14 560
Säure seit 12 Jahren gelöst	+ 14 540

1) Berthelot, Compt. rend. **84**, 737; Jahresber. für Chemie f. 1877, 110.
2) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **10**, 382; Jahresber. für Chemie f. 1877, 107.
3) Berthelot, Bull. soc. chim. (2) **29**, 4; Jahresber. für Chemie f. 1878, 94. 4) Berthelot. 5) Berthelot.
6) Berthelot, Compt. rend. **85**, 920; Jahresber. für Chemie f. 1877, 119.

Neutralisationswärme der Aethylschwefelsäure[1]).

$C_2H_4H_2SO_4$ (verdünnt) + $\frac{1}{2}Na_2O$ (verdünnt)	+ 13 700
„ + $\frac{1}{2}BaO$ „	+ 13 900

Neutralisationswärme der Chromsäure[2]).

Chromsäure (1 Mol. in 4 l) + NaOH (1 Mol. in 2 l), erstes halbes Mol.	+ 6519	11 835
„ + „ „ zweites „ „	+ 5316	
„ + KOH „ erstes „ „	+ 6246	11 369
„ + „ „ zweites „ „	+ 5123	
„ + NH_4OH „ erstes „ „	+ 6747	12 210
„ + „ „ zweites „ „	+ 5463	

Der Zusatz eines dritten halben Moleküls Base hatte keine Wärmewirkung.

Neutralisationswärme der Phosphorsäure[3]).

PO_4H_3 (1 Aeq. in 6 l) + $\frac{1}{2}NH_3$ (1 Aeq. in 2 l) bei 17° . . .	+ 6 710
„ + 1 NH_3 „ . . .	+ 13 460
„ + $1\frac{1}{2}NH_3$ „ . . .	+ 20 320
„ + 2 NH_3 „ . . .	+ 26 320
„ + 3 NH_3 „ . . .	+ 33 170
„ + 6 NH_3 „ . . .	+ 33 100

Neutralisationswärme der Phosphorsäure, PO_4H_3 (1 Aeq. in 6 l bei 16°)[4]).

+ $\frac{1}{2}CaO$ (gelöst) .	+ 14 800	+ $\frac{1}{2}SrO$ (gelöst) .	+ 15 050
+ CaO „ .	+ 24 500	+ SrO „ .	+ 25 300
+ $\frac{3}{2}CaO$ „ .	+ 29 200 bis 30 400	+ $\frac{3}{2}SrO$ „ .	+ 30 300
4tes u. 5tes $\frac{1}{2}CaO$	+ 600 ungefähr	4tes u. 5tes $\frac{1}{2}SrO$.	+ 700 ungefähr

+ $\frac{1}{2}BaO$ (gelöst) . .	+ 15 000
+ BaO „ . .	+ 25 400
+ $\frac{3}{2}BaO$ „ . .	+ 30 400
4tes u. 5tes BaO . .	+ 600 ungefähr

1) Berthelot, Compt. rend. **82**, 246; Jahresber. für Chemie f. 1876, 94.
2) F. Morges, Compt. rend. **86**, 1445; Jahresber. für Chemie f. 1878, 94.
3) Berthelot u. Louguinine, Compt. rend. 1875, **81**, 1014.
4) Berthelot, Compt. rend. **87**, 575; Jahresber. für Chemie f. 1878, 96.

Neutralisationswärme der arsenigen Säure, $As_2O_3 + 400 H_2O$[1]).

α	$(As_2O_3Aq, \alpha NaOHAq)$	Unterschiede
1	7 300	
		6480
2	13 780	
		1290
3	15 070	
		510
4	15 580	

Neutralisationswärme der Cyanwasserstoffsäure[2]).

HCy (gelöst) + $\frac{1}{2}$ BaO (gelöst) + 3170

Neutralisationswärme der Ferrocyanwasserstoffsäure[3]).

$\frac{1}{2}H_4FeCy_6$ (gelöst)	+ K_2O (verdünnt)	+ 27 000
	+ $\frac{1}{4}Fe_2O_3$ (gefällt)	+ 12 600

Neutralisationswärme fetter Säuren[4]).

CH_2O_2 (1 Aeq. in 2 l) + $\frac{1}{2}Na_2O$ (1 Aeq. in 2 l)	+ 13 380
$C_2H_4O_2$ „ + $\frac{1}{2}Na_2O$ „	+ 13 330
$C_2H_4O_2$ „ + NH_3 „	+ 11 900
$C_2H_4O_2$ „ + $\frac{1}{2}BaO$ (verdünnt)	+ 13 400
$C_3H_6O_2$ (1 Aeq. in 4 l) + $\frac{1}{2}BaO$ „	+ 13 400
$C_4H_6O_2$ „ + $\frac{1}{2}Na_2O$ (1 Aeq. in 4 l)	+ 13 660
$C_5H_{10}O_2$ (1 Aeq. in 5 l) + $\frac{1}{2}Na_2O$ (1 Aeq. in 5 l)	+ 13 980
	durch Kali[5])
Buttersäure .	+ 14 300
Isobuttersäure .	+ 14 300
Valeriansäure aus Baldrian	+ 14 400
Valeriansäure durch Oxydation	+ 14 500
Trimethylessigsäure .	+ 13 900

[1]) J. Thomsen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874, 935; Jahresber. für Chemie f. 1874, 117.
[2]) Joannis, Compt. rend. 1881, 92, 1341.
[3]) Berthelot.
[4]) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) 6, 325; Jahresber. für Chemie f. 1875, 70.
[5]) W. Louguinine, Compt. rend. 80, 568; Jahresber. für Chemie f. 1875, 69.

Neutralisationswärme von Substitutionsproducten der Essigsäure [1]).

Monochloressigsäure, (94,5 g in 2 l)	+ Na_2O (31 g in 2 l) . . .	+ 14 354
„ (94,5 g in 4 l)	+ „ . . .	+ 14 441
„ (ungelöst)	+ „ . . .	+ 11 972
Trichloressigsäure (1 Mol. in 4 l)	+ Na_2O (1 Mol. in 2 l) .	+ 14 056
„ (fest)	+ „ (gelöst) .	+ 17 055
„ (fest)	+ K_2O (gelöst) .	+ 17 135
Glycocoll, Amidoessigsäure (1 Mol. in 2 l)	+ Na_2O (1 Mol. in 2 l) . .	+ 2 991
„ „	+ HCl „ . .	+ 980
Alanin (1 Mol. in 8 l)	+ Na_2O „ . .	+ 2 467
„	+ HCl „ . .	+ 896

Neutralisationswärme einiger organischer Säuren [2]).

Säure	Base	Neutralisationswärme
Milchsäure, $C_3H_6O_3$ (gelöst)	+ $\frac{1}{2}Na_2O$ (verd.)	+ 13 500
Weinsäure, $C_4H_6O_6$ (gelöst)	+ $\frac{1}{2}Na_2O$ (verd.)	+ 12 700
	+ Na_2O (verd.)	+ 12 600
Isäthionsäure, $C_2H_6SO_3$ (gelöst)	+ $\frac{1}{2}Na_2O$ (verd.)	+ 13 700
Aethylschwefelsäure [3]), $C_2H_4(SH_2O_4)$ (gelöst)	+ $\frac{1}{2}Na_2O$ (verd.)	+ 13 700
	+ $\frac{1}{2}BaO$ (verd.)	+ 13 900
Benzolsulfosäure, $C_6H_6SO_3$ (verdünnt) . .	+ $\frac{1}{2}Na_2O$ (verd.)	+ 13 600
	+ $\frac{1}{2}BaO$ (verd.)	+ 13 700

Neutralisationswärme der Bernsteinsäure ($\frac{1}{4}$ Aeq. in 1 l) [4]).

$C_4H_6O_4$ gelöst + 2 NaOH gelöst = $C_4H_4O_4Na_2$. . . gelöst + 2 H_2O	+ 26 400
$C_4H_6O_4$ „ + 2 KOH „ = $C_4H_4O_4K_2$. . . „ + 2 H_2O	+ 26 400
$C_4H_6O_4$ „ + 2 NH_3 „ = $C_4H_4O_4(NH_4)_2$. . „	+ 22 900
2 $C_4H_6O_4$ „ + 2 KOH „ = $C_4H_4O_4K_2$, $C_4H_6O_4$ „ + 2 H_2O	+ 27 250
3 $C_4H_6O_4$ „ + 2 KOH „ = $C_4H_4O_4K_2$, 2 $C_4H_6O_4$ „ + 2 H_2O	+ 24 760
2 $C_4H_6O_4$ „ + 2 NH_3 „ = $C_4H_4O_4(NH_4)_2$, $C_4H_6O_4$ „	+ 24 700
$C_4H_6O_4$, feste Säure beim Lösen in wässerigem Kali ($\frac{1}{2}$ Aeq. in 1 l)	+ 20 060
$C_4H_4O_3$, festes Anhydrid „ „ „	+ 29 780

Aus den beiden letzten Werthen ergiebt sich die Bildungswärme

	Bildungswärme
$C_4H_4O_3 + H_2O = C_4H_6O_4$	+ 9 720

1) W. Louguinine, Compt. rend. **86**, 1329; Jahresber. f. Chemie f. 1878, 95.
2) Berthelot. 3) Compt. rend. **82**, 246; Jahresber. für Chemie f. 1876, 94.
4) P. Chroustchoff, Compt. rend. **89**, 580, 581; Jahresber. für Chemie f. 1879, 108.

Neutralisationswärme der Citronensäure[1]).

$C_6H_8O_7$ (gelöst) + $\frac{1}{2}Na_2O$ (gelöst)	+ 12 600
„ + $\frac{2}{2}Na_2O$ „	+ 25 540
„ + $\frac{3}{2}Na_2O$ „	+ 38 760

Neutralisationswärme des Phenols[2]).

C_6H_6O (94 g)	in der 100fachen Wassermenge	+ $\frac{1}{2}Na_2O$	($\frac{1}{2}$ Aeq. in 1 l)	+ 7340
2 C_6H_6O	„	+ $\frac{1}{2}Na_2O$	„	+ 7420
C_6H_6O	„	+ $\frac{3}{4}Na_2O$	„	+ 7460
C_6H_6O	400fachen	+ $\frac{1}{2}Na_2O$	„	+ 7390
C_6H_6O	100fachen	+ $\frac{1}{2}K_2O$	„	+ 7510
C_6H_6O	„	+ $\frac{1}{2}CaO$	„	+ 7420
C_6H_6O	„	+ $\frac{1}{6}BaO$	„	+ 2500
		+ $\frac{1}{6}BaO$	„	+ 2530
		+ $\frac{1}{6}BaO$	„	+ 2450
	Summe	+ $\frac{1}{2}BaO$	„	+ 7480
C_6H_6O	in der 100fachen Wassermenge	+ 0,4 NH_3	(11,75 g in 1 l)	+ 1270
		+ 0,4	„	+ 530
		+ 0,4	„	+ 380
		+ 0,4	„	+ 340
		+ 0,4	„	+ 180
		2,0		+ 2700

Demnach scheint das Ammoniumphenat bei Gegenwart von Wasser einer theilweisen Zersetzung zu unterliegen, da die Wärmeentwickelung den zugesetzten Ammoniakmengen nicht proportional ist und eine solche auch noch bei Zusatz von überschüssigem Ammoniak erfolgt. Eine Mischung gleicher Aequivalente von Phenol und Ammoniak bindet bei weiterem Verdünnen Wärme, was ebenfalls auf eine Zersetzung deutet.

[1]) Berthelot u. Louguinine, Compt. rend. **81**, 909; Jahresber. für Chemie f. 1875, 68.

[2]) Berthelot, Compt. rend. **73**, 672 bis 674; Jahresber. für Chemie f. 1871, 85.

Neutralisationswärme von Phenolderivaten[1]).

	Substanz	Natron	Salz	
Mononitrophenol, flüchtig (Ortho-)	gelöst	gelöst	gelöst	+ 9 337
	fest	gelöst	gelöst	+ 3 009
	gelöst	gelöst	fest	+ 12 612
	fest	gelöst	fest	+ 284
	wasserfrei	wasserfrei	wasserfrei	+ 16 047
Mononitrophenol, nicht flüchtig (Para-)	ungelöst	gelöst	gelöst	+ 4 090
	gelöst	gelöst	gelöst	+ 8 927
				+ 8 850 (indirect)
Monochlorphenol, (Meta-: 215⁰)	ungelöst	gelöst	gelöst	+ 7 165
	gelöst	gelöst	gelöst	+ 7 820
Dichlorphenol, (213⁰ bis 215⁰)	fest	gelöst	gelöst	+ 4 773
	gelöst	gelöst	gelöst	+ 9 064

Neutralisationswärme der Pikrinsäure und der Benzoësäure[2]).

	Kali-		Natron-		Ammoniak-	
	Pikrat	Benzoat	Pikrat	Benzoat	Pikrat	Benzoat
Säure gelöst, Base gelöst, Salz gelöst	13 700	13 600	13 800	13 500	12 700	12 200
„ fest, „ „ „ „	6 600	7 100	6 700	7 000	5 600	5 700
„ gelöst, „ „ „ fest	23 700	15 100	20 200	12 700	21 400	14 900
„ fest, „ „ „ „	16 600	8 600	13 100	6 200	14 300	8 400
„ „ „ fest, „ „	29 100	21 100	22 900	16 000	22 900	17 000

Neutralisationswärme des Resorcins[3]).

	K_2O (1 Aeq. in 2 l)	Na_2O (1 Aeq. in 2 l)	NH_3 (1 Aeq. in 2 l)	BaO (1 Aeq. in 6 l)
Resorcin, $C_6H_6O_2$ (1 Aeq. in 2 l) 4 Aeq.	17 600	17 480	14 090	30 560
„ 2 „	17 120	17 020	9 580	29 260
„ $1^1/_3$ „	16 070	16 650	6 000	21 130
„ 1 „	15 060	15 480	5 500	16 110
„ $^4/_5$ „	12 433	12 720	—	12 890

[1]) W. Louguinine, Compt. rend. **86**, 1392; Jahresber. f. Chem. f. 1878, 96.

[2]) Berthelot, Ann. chim. phys. 1873, (4) **29**, 328; Jahresber. für Chemie f. 1873, 108.

[3]) L. Calderon, Compt. rend. **85**, 149; Jahresber. für Chemie f. 1877, 103.

Neutralisationswärme von Benzoësäure und Abkömmlingen [1]).

Säure	Natron	Salz	Nitrobenzoësäure	Benzoësäure	Amidobenzoësäure *)
gelöst	gelöst	gelöst	+ 12 804	+ 13 500	+ 9 270
fest	„	„	+ 7 710	+ 700	+ 5 110
gelöst	„	fest	+ 14 074	+ 12 700	+ 7 874
fest	„	fest	+ 8 980	+ 6 200	+ 3 725
Alle Körper wasserfrei			+ 18 720	+ 16 000	+ 13 509

*) Schmelzpunkt 172° (Metasäure).

Neutralisationswärme der Benzolsulfosäure bei 13° [2]).

$C_6H_6SO_3$ (in $550H_2O$) + $\frac{1}{2}Na_2O$ (1 Aeq. in 2 l) .	+ 13 600
„ + $\frac{1}{2}BaO$ (1 Aeq. in 6 l) .	+ 13 700

Neutralisationswärme der Ueberchlorsäure bei 18° [3]).

ClO_4H (1 Aeq. in 6 l) + $\frac{1}{2}Na_2O$ (1 Aeq. in 6 l)	+ 14 250
+ 2tes $\frac{1}{2}Na_2O$	+ 70
ClO_4H (1 Aeq. in 6 l) + $\frac{1}{2}BaO$ (1 Aeq. in 6 l)	+ 14 470
+ $\frac{1}{2}$tes $\frac{1}{2}BaO$	+ 80
ClO_4H (1 Aeq. in 6 l) + NH_3 (1 Aeq. in 4 l)	+ 12 900
+ 2tes NH_3	+ 0

[1]) W. Louguinine, Compt. rend. 86, 1331; Jahresber. für Chemie f. 1878, 95.

[2]) Berthelot, Compt. rend. 82, 189; Jahresber. für Chemie f. 1876, 92.

[3]) Berthelot, Compt. rend. 1881, 93, 243.

2. Neutralisation der Basen.

Neutralisationswärmen von Basen [1]) durch Säuren sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Zur Erleichterung des Vergleichs der Resultate ist die Neutralisationswärme in allen Fällen auf 1 Molekül Schwefelsäure oder deren Aequivalent an anderen Säuren berechnet, so dass 1 Molekül der zweibasischen, aber 2 Moleküle der einbasischen Säuren auftreten. Die angewandte normale Concentration ist derart, dass jedem Molekül Schwefelsäurehydrat oder ihrem Aequivalent an anderen Säuren oder Basen 400 Moleküle Wasser als Lösungsmittel entsprechen, so dass für jedes Molekül des sich bildenden Salzes, welches z. B. dem Kaliumsulfat äquivalent ist, 800 Moleküle Wasser in Reaction treten. Nur in einzelnen Fällen, z. B. beim Strontian- und Kalkwasser, ist der Wassergehalt wegen der Schwerlöslichkeit dieser Oxyde grösser. Die Wärmeentwickelung ist so angegeben, wie der Neutralisationsversuch zeigen würde, d. h. bei der Bildung eines unlöslichen Salzes ist die Wärmeentwickelung die Summe der Neutralisations- und der Präcipitationswärme. Es ist demnach z. B. die angeführte Wärme für das Baryumsulfat nicht unmittelbar vergleichbar mit derjenigen für das Kalksulfat, weil jenes sich niederschlägt, dieses aber gelöst bleibt.

Die Neutralisationswärmen der Alkalien, mit Einschluss von Thalliumoxyd, und der alkalischen Erden zeigen grosse Verschiedenheiten, wenn man diese Körper als Anhydride oder als Hydrate in Säuren löst. Aber es verschwinden alle Ungleichheiten, wenn man die Neutralisationswärmen der wässerigen Lösungen derselben untersucht und wenn die resultirenden Verbindungen als Lösungen verbleiben. In diesem Falle beträgt die Wärmeentwickelung bei der Neutralisation von 2 Aeq. Base für Chlorwasserstoffsäure 27 500 cal und für Schwefelsäure 31 300 cal. Es sind diese Werthe die wahren Neutralisationswärmen der erwähnten Basen. Die wahren Neutralisationswärmen der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure stellen sich für jede Gruppe der Basen als gleich gross heraus. Dagegen ist die scheinbare Neutralisationswärme höchst verschieden für diese drei Säuren, wenn die Base eine unlösliche Haloïdverbindung bildet. Sie wird dann am kleinsten für die Chlor-, am grössten für die Jodverbindungen. Dieses ist z. B. der Fall bei der Neutralisation dieser Säuren durch PbO, Tl_2O, Ag_2O, HgO, CuO und Au_2O_3, welche Oxyde alle nur eine geringe Affinität für Wasser besitzen.

[1]) J. Thomsen, Pogg. Ann. **143**, 354, 497; Jahresber. f. Chemie f. 1871, 99.

Neutralisationswärmen von Basen zu normalen Salzen.

R	Schwefelsäure $(R, H_2SO_4 Aq)$	Chlorwasserstoffsäure $(R, 2HCl Aq)$	Salpetersäure $(R, 2NHO_3 Aq)$	Essigsäure $(R, 2C_2H_4O_2 Aq)$
$2LiOH Aq$. . .	31 290	27 700	—	—
$2NaOH Aq$. .	31 380	27 490	27 360	26 370
$2KOH Aq$. . .	31 290	27 500	27 540	26 430
$2TlOH Aq$. . .	31 130	44 340*	—	—
$2N(C_2H_5)_4OH Aq$	31 010	—	—	—
$Ba(OH)_2 Aq$. .	36 900*	27 780	28 260	26 900
$Sr(OH)_2 Aq$. .	30 710	27 630	—	—
$Ca(OH)_2 Aq$. .	31 140	27 900	—	—
$Mg(OH)_2 Aq$. .	31 220	27 690	27 520	—
$2NH_3 Aq$. . .	28 150	24 540	24 640	—
$2N(C_2H_5)_3 Aq$.	28 340	25 040	—	—
$Mn(OH)_2$. . .	26 480	22 950	—	—
$Ni(OH)_2$	26 110	22 580	—	—
$Co(OH)_2$	24 670	21 140	—	—
$Fe(OH)_2$	24 920	21 390	—	—
$Cd(OH)_2$	23 820	20 290	20 320	—
$Zn(OH)_2$	23 410	19 880	—	18 030
$Cu(OH)_2$	18 440	14 910	24 890	12 820
$Pb(OH)_2$	21 060*	14 360*	15 340	13 120
CuO	18 800	15 270	15 250	13 180
HgO	—	19 420	—	—
PbO	23 500*	16 790*	17 770	15 460
Ag_2O	14 490	42 380*	10 880	—
$\frac{2}{3}Al(OH)_3$. . .	20 990	18 640	—	—
$\frac{2}{3}Be(OH)_3$. . .	16 100	13 640	—	—
$\frac{2}{3}Cr(OH)_3$. . .	16 440	13 730	—	—
$\frac{2}{3}Au(OH)_3$. .	—	13 680	—	—
$\frac{2}{3}Fe(OH)_3$. . .	11 250	11 150	11 200	7 990

In den mit der Marke * bezeichneten Fällen ist das gebildete Salz unlöslich oder schwer löslich, und es addirt sich deshalb zu der Neutralisationswärme die ganze oder ein Theil der Präcipitationswärme.

Neutralisationswärmen von Basen zu normalen Salzen (R, Q Aq).

R	Q				
	Unter-schwefel-säure $H_2S_2O_6$	Aether-schwefelsäure $2.HC_2H_5.SO_4$	Chlor-säure $2HClO_3$	Unter-phosphorige Säure $2(H.PH_2O_2)$	Schwefel-wasserstoff-säure $2(H.SH)$
$2NaOHAq$.	27 070	26 930	27 520	30 320	15 480
$2NH_3Aq$. .	—	—	—	—	12 390
$Ba(OH)_2Aq$.	27 760	27 560	28 050	30 920	15 750
$Mg(OH)_2$. .	27 540	—	—	—	—
$Co(OH)_2$. . .	—	21 120	—	—	—
$Cd(OH)_2$. . .	20 360	—	—	—	—
$Cu(OH)_2$. . .	—	14 840	15 550	—	—
$^2/_3Fe(OH)_3$. .	—	—	10 700	—	—

Neutralisationswärmen des Aethylamins und Trimethylamins bei 18° bis 21°[1]).

C_2H_7N (1 Aeq. in 7 l) + HCl (1 Aeq. in 2 l) . .	+ 13 200
„ + $C_2H_4O_2$ (1 Aeq. in 2 l) .	+ 12 900
„ + $^1/_2H_2SO_4$ (1 Aeq. in 2 l)	+ 15 200
C_3H_9N (1 Aeq. in 5 l) + HCl (1 Aeq. in 2 l) . .	+ 8 900
„ + $C_2H_4O_2$ (1 Aeq. in 2 l) .	+ 8 300
„ + $^1/_2H_2SO_4$ (1 Aeq. in 2 l)	+ 10 900
C_3H_9N (in 8 l) + CO_2 (in 26 l)	+ 4 400
C_3H_9N (Gas) + HCl (in 4 l)	+ 21 900
NH_3 (Gas) + „	+ 21 300
C_3H_9N (Gas) + HCl (Gas) = C_3H_9NHCl (fest) .	+ 39 800

1) Berthelot, Compt. rend. 1880, **91**, 141 bis 145.

Neutralisationswärmen einiger organischen Basen bei 18° [1]).

2 Aeq. NH_3	(gelöst) + H_2SO_4 (gelöst)	+ 28 150
„ „	„ + 2 HCl „	+ 24 540
„ Triäthylamin	„ + H_2SO_4 „	+ 28 340
„ „	„ + 2 HCl „	+ 25 040
„ Anilin	„ + „ „	+ 16 000
„ Toluidin	„ + „ „	+ 14 400
„ Hydroxylamin	„ + „ „	+ 18 500
„ Methylchininhydrat	„ + „ „	+ 20 000 etwa
„ Tetramethylammoniumhydrat	„ + „ „	+ 27 500
„ „	„ + H_2SO_4 „	+ 31 010
„ Triäthylstibinoxyd	„ + H_2SO_4 „	+ 3 650
„ Harnstoff	„ + 2 HCl „	+ 260
„ Triäthylsulfinhydrat	„ + „ „	+ 27 440
„ „	„ + H_2SO_4 „	+ 30 700
„ Platodiaminhydrat	„ + „ „	+ 30 840
„ „	„ + 2 HCl „	+ 27 290

Die dem Kalihydrat sich anschliessenden Basen: Tetramethylammoniumhydrat, Triäthylsulfinhydrat und Platodiaminhydrat zeigen ganz dieselbe Neutralisationswärme wie das Kalihydrat.

Neutralisation der Basen der Anilingruppe [2]).

Mit HCl (1 Aeq. in 2 l)	Gelöste Base		Ungelöste Base	
	gelöstes Salz	festes Salz	gelöstes Salz	festes Salz
Anilin (1 Aeq. in 4 l) . .	+ 7440	+ 10 170	+ 7340	+ 10 070
Orthochloranilin	+ 6274	+ 10 660	+ 5710	+ 10 100
Parachloranilin	+ 6606	+ 10 530	+ 5780	+ 9 700
Metachloranilin	+ 7198	+ 10 690	+ 2080	+ 5 570
Metanitroanilin	+ 1811	—	— 1930	—
Paratoluidin	+ 8240	+ 11 770	+ 4330	+ 7 860

[1]) J. Thomsen, Journ. prakt. Chem. 1876, (2) 13, 247, 249, 250, 253, 254, 255.

[2]) W. Louguinine, Compt. rend. 84, 1159, 1227; Jahresber. für Chemie f. 1877, 103.

Neutralisationswärme von Basen durch Chlorwasserstoffsäure[1]).

$^1/_2 Na_2O$ (1 Aeq. in 2 l) + HCl (1 Aeq. in 2 l) . .	+ 13 700
NH_3 „ + „ „ . .	+ 12 450
$^1/_2 BaO$ (1 Aeq. in 5 l) + „ „ . .	+ 13 850
$^1/_2 MnO$ (Niederschlag) + „ (1 Aeq. in 4 l) . .	+ 11 800
$^1/_2 FeO$ „ + „ „ . .	+ 10 700
$^1/_2 ZnO$ „ + „ „ . .	+ 9 800
$^1/_2 PbO$ „ + „ (sehr verdünnt) . .	+ 7 700
„ „ + „ ($PbCl_2$ krystallisirt) .	+ 9 700
$^1/_2 CuO$ „ + „ (1 Aeq. in 4 l) . .	+ 7 500
$^1/_2 HgO$ „ + „ „ . .	+ 9 450

Neutralisationswärme des Glycocolls (Amidoessigsäure) und des Alanins (Amidomilchsäure) durch Chlorwasserstoffsäure[2]).

$C_2H_3NH_2O_2$ (1 Mol. in 2 l) + HCl (1 Mol. in 2 l) .	+ 980
$C_3H_5NH_2O_2$ (1 Mol. in 8 l) + HCl „ .	+ 896

Neutralisationswärme von Basen durch Salpetersäure[3]).

$^1/_2 Na_2O$ (1 Aeq. in 2 l) + NO_3H (1 Aeq. in 2 l) .	+ 13 700
NH_3 „ + „ „ .	+ 12 500
$^1/_2 BaO$ (1 Aeq. in 5 l) + „ „ .	+ 13 900
$^1/_2 ZnO$ „ + „ (1 Aeq. in 4 l) .	+ 9 800
$^1/_2 PbO$ „ + „ „ .	+ 7 700
$^1/_2 CuO$ „ + „ „ .	+ 7 500
$^1/_2 Ag_2O$ „ + „ „ .	+ 5 200

[1]) Berthelot, Compt. rend. 78, 1177; Jahresber. für Chemie f. 1874, 116.
[2]) W. Louguinine, Compt. rend. 86, 1330; Jahresber. für Chemie f. 1878, 95.
[3]) Berthelot, Compt. rend. 78, 1177; Jahresber. für Chemie f. 1874, 116.

Neutralisationswärme von Basen durch Schwefelsäure[1]).

$^1/_2 Na_2O$ (1 Aeq. in 2 l) + $^1/_2 SO_4H_2$ (1 Aeq. in 2 l) .	+ 15 850
NH_3 „ + „ „ .	+ 14 500
$^1/_2 BaO$ (1 Aeq. in 5 l) + „ „ .	+ 18 400 (Niederschlag)
$^1/_2 MnO$ (Niederschlag) + „ (1 Aeq. in 4 l) .	+ 13 500
$^1/_2 FeO$ „ + „ „ .	+ 12 500
$^1/_2 ZnO$ „ + „ „ .	+ 11 700
$^1/_2 PbO$ „ + „ „ .	+ 10 700 (Niederschlag)
$^1/_2 CuO$ „ + „ „ .	+ 9 200

Neutralisationswärme von Basen durch Essigsäure[2]).

$^1/_2 Na_2O$ (1 Aeq. in 2 l) + $C_2H_4O_2$ (1 Aeq. in 2 l) . . .	+ 13 300
NH_3 „ + „ „ . . .	+ 12 000
$^1/_2 BaO$ (1 Aeq. in 5 l) + „ „ . . .	+ 13 500
$^1/_2 MnO$ (Niederschlag) + „ (1 Aeq. in 4 l) . . .	+ 11 000
$^1/_2 FeO$ „ + „ „ . . .	+ 9 900 (geschätzt)
$^1/_2 ZnO$ „ + „ „ . . .	+ 7 850
$^1/_2 PbO$ „ + „ „ . . .	+ 6 600
$^1/_2 CuO$ „ + „ „ . . .	+ 6 200

Neutralisationswärme von Basen durch Schwefelwasserstoffsäure[3]).

$^1/_2 Na_2O$ (1 Aeq. in 2 l) + $^1/_2 H_2S$ (gelöst in 8 l) . .	+ 3 850
NH_3 „ + „ „ . .	+ 3 100
$^1/_2 BaO$ (1 Aeq. in 5 l) + „ „ . .	+ 3 900
$^1/_2 MnO$ (Niederschlag) + „ „ . .	+ 5 100
$^1/_2 FeO$ „ + „ „ . .	+ 7 300
$^1/_2 ZnO$ „ + „ „ . .	+ 9 600
$^1/_2 PbO$ „ + „ „ . .	+ 13 300
$^1/_2 CuO$ „ + „ „ . .	+ 15 800
$^1/_2 HgO$ „ + „ „ . .	+ 24 350
$^1/_2 Ag_2O$ „ + „ „ . .	+ 27 900

1) Berthelot, Compt. rend. **78**, 1177; Jahresber. für Chemie f. 1874, 116.
2) Berthelot, Compt. rend. **78**, 1177; Jahresber. für Chemie f. 1874, 116.
3) Berthelot, Compt. rend. **78**, 1175, 1247; Jahresber. für Chemie f. 1874, 118.

Neutralisationswärme von Basen durch Kohlensäure[1]).

Base	Säure	Neutralisationswärme
$Na_2O\,Aq$	CO_2 (Gas)	+ 26 060
$Na_2O\,Aq$	$CO_2\,Aq$	20 180
$BaO\,Aq$	„	21 820
$SrO\,Aq$	„	20 550
$CaO\,Aq$	„	18 510
MnO_2H_2	„	13 230
CdO_2H_2	„	12 990
PbO	„	16 700
Ag_2O	„	14 180

Die vorstehenden Neutralisationswärmen für Basen, welche ungelöste Carbonate bilden, sind abgeleitet worden aus den bekannten Neutralisationswärmen mit Salzsäure oder Schwefelsäure oder Salpetersäure und den nachverzeichneten

Umsetzungswärmen mit Natriumcarbonat.

Salz		Bei der Umsetzung mit	Wärmeentwickelung
$BaCl_2$	(gelöst) . . .	Na_2CO_3 (gelöst)	+ 1 350
$SrCl_2$	„ . . .	„	+ 230
$CaCl_2$	„ . . .	„	— 2 080
$MnSO_4$	„ . . .	„	— 2 050
$CdSO_4$	„ . . .	„	+ 370
PbN_2O_6	„ . . .	„	+ 6 110
$Ag_2N_2O_6$	„ . . .	„	+ 10 480

Es ist nämlich z. B. bezüglich des ersten Salzes

$$1350 = (BaO\,Aq, CO_2\,Aq) + (Na_2O\,Aq, 2\,HCl\,Aq) - (BaO\,Aq, 2\,HCl\,Aq) - (Na_2O\,Aq, CO_2\,Aq),$$

wonach sich das unbekannte erste Glied der rechten Seite der Gleichung durch Einsetzung der bekannten Werthe für die übrigen Glieder berechnet.

Eine weitere Zusammenstellung von Neutralisationswärmen der Basen siehe auch im Kapitel XXVI: „Thermochemische Daten“.

[1]) J. Thomsen, Journ. prakt. Chem. 1879, (2) **21**, 41, 42.

3. Einfluss der Temperatur auf die Neutralisationswärme.

Die Ergebnisse thermochemischer Bestimmungen auf nassem Wege sind nur für die besondere Versuchstemperatur t giltig. Für die Berechnung der Wärmeentwickelung für eine andere Temperatur τ ist die Kenntniss der specifischen Wärmen der reagirenden und der resultirenden Flüssigkeiten nothwendig, um aus der bekannten Wärmeentwickelung Q_t die Wärmeentwickelung Q_τ abzuleiten nach der auf S. 212 schon entwickelten allgemein giltigen Gleichung (38)

$$Q_\tau = Q_t + U - V,$$

worin für den vorliegenden Fall U die Gesammtwärmeaufnahme der vor und V diejenige der nach der Neutralisation vorhandenen Lösungen zwischen den Temperaturen t^0 und τ^0 bedeutet.

In der nachstehenden Tabelle ist die aus directen Neutralisationsversuchen [1]) bei verschiedenen Temperaturen erhaltene Aenderung φ der Neutralisationswärme für jeden Grad, um welchen die Temperatur der auf einander einwirkenden Flüssigkeiten steigt, zusammengestellt mit der aus den specifischen Wärmen berechneten. Nimmt man an, dass die Aenderung der Neutralisationswärme mit der Aenderung der Temperatur proportional sei, was zwischen nicht sehr weit von einander liegenden Temperaturen wohl ohne namhaften Fehler geschehen kann, so erhält man die Neutralisationswärme bei der Temperatur t aus der Neutralisationswärme bei 0⁰ durch die Formel $R_t = R_0 + \varphi t$:

Zusammensetzung der entstehenden Lösung	φ bestimmt durch Neutralisation	φ bestimmt aus den specifischen Wärmen	Neutralisationswärme bei t^0
$Na_2SO_4 + 401\,H_2O$	— 27 cal	— 29 cal	(32 306 — 27t) cal
$(NH_4)_2SO_4 + 401\,H_2O$	69	65	(27 790 + 69t)
$NaCl + 201\,H_2O$	— 43	— 45	(14 683 — 43t)
$NH_4Cl + 201\,H_2O$	2,6	— 3	(12 515 + 2,6t)

[1]) J. Thomsen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, 1330; Jahresber. für Chemie f. 1873, 64.

4. Bildungswärme von Salzen aus Säuren und Basen im ungelösten Zustande.

Die Neutralisationswärmen gelten für wässerige Lösungen, sowohl der Säuren und Basen, als auch der entstehenden Salze. Will man aus denselben die Bildungswärme für den ungelösten Zustand ableiten, so ist die Lösungswärme der Componenten, der Säure und der Base, zuzufügen und diejenige des Productes, des Salzes, abzuziehen. Denn die Wärmeentwickelung beim Lösen der einzelnen vor der Umsetzung vorhandenen Körper kommt bei der Reaction im gelösten Zustande nicht mehr ins Spiel, ist also der Wärmeentwickelung bei der Reaction der gelösten Körper zuzuzählen, um die Einwirkungswärme der ungelösten Körper zu finden. Dagegen wird die Lösungswärme des Umsetzungsproductes verbraucht bei Ausscheidung desselben aus der Lösung, sie ist also in Abzug zu bringen. Durch diesen Abzug wächst selbstverständlich die Wärmeentwickelung, wenn die Lösungswärme des Salzes an sich negativ ist.

So z. B. wurde die Neutralisationswärme der wässerigen Schwefelsäure durch wässeriges Kali nach S. 369 gefunden zu

$2KOH$ (gelöst) $+ H_2SO_4$ (gelöst) $= K_2SO_4$ (gelöst) $+ 2H_2O$ (flüssig) . . $+ 31\,290$
Nach S. 346 ist die Lösungswärme des festen $2KOH$ $+ 24\,920$
„ „ 320 „ „ „ der flüssigen H_2SO_4 $+ 16\,920$
„ „ 320 „ „ „ des festen K_2SO_4 $- 6\,040$

Daher hat man

$$2KOH \text{ (fest)} + H_2SO_4 \text{ (flüssig)} = K_2SO_4 \text{ (fest)} + 2H_2O \text{ (flüssig)}$$
$$\ldots\ldots + 31\,290 + 24\,920 + 16\,920 - (-6040) = + 79\,570.$$

Soll auch das Wasser auf den festen Zustand bezogen werden, so ist ferner die Schmelzwärme von 2 Molekülen Eis, nach S. 240, $= 2(-14\,400)$ in Abzug zu bringen, oder es ist mit anderen Worten die beim Erstarren von 2 Molekülen flüssigen Wassers freiwerdende Wärme von $2 . 14\,400$ cal noch zuzuzählen. Man hat dann

$$2KOH \text{ (fest)} + H_2SO_4 \text{ (flüssig)} = K_2SO_4 \text{ (fest)} + 2H_2O \text{ (flüssig)}$$
$$\ldots\ldots + 79\,570 - 2(-14\,400) = + 108\,370.$$

Soll auch statt des flüssigen Schwefelsäurehydrats krystallisirtes vorausgesetzt werden, so ist die Schmelzwärme von H_2SO_4 krystallisirt, nach S. 320 im Betrage von $- 860$ cal, noch zuzuzählen, oder es sind mit anderen Worten die $+ 860$ cal, welche flüssige H_2SO_4 beim Krystallisiren abgiebt, abzuzählen, da um diesen Betrag die Energie der eintretenden festen Säure geringer ist, als diejenige der flüssigen. Man hat dann

$$2KOH \text{ (fest)} + H_2SO_4 \text{ (kryst.)} = K_2SO_4 \text{ (fest)} + 2H_2O \text{ (fest)}$$
$$\ldots\, 108\,370 + (-860) = + 107\,510.$$

5. Thermochemische Untersuchung der Beschaffenheit von Lösungen ohne und mit Ueberschuss an Säure oder Base.

a. Krystallwasserhaltige Salze in Lösungen.

Wenn unter gewissen Temperatur- und Concentrationsverhältnissen aus einer Lösung ein Salz in Verbindung mit Krystallwasser sich ausscheidet, so ist anzunehmen, dass unter möglichst gleichen Verhältnissen auch in der Lösung das Salz mit dem nämlichen Wassergehalt besteht, dass sich wasserhaltige Moleküle, und nicht etwa wasserfreies Salz, innerhalb der Wassermoleküle als Ganzes bewegen. Für die Richtigkeit dieser Annahme sprechen mancherlei Erscheinungen, von welchen einige aufgeführt werden sollen.

Das krystallwasserhaltige Kobaltchlorür, $Co_2Cl_4, 12H_2O$, ist roth; das wasserfreie ist blassblau, wird aber schon an feuchter Luft unter Wasseraufnahme roth. Dem entsprechend darf man in der rothen Lösung des Kobaltchlorürs wasserhaltiges Salz voraussetzen. Wird die Lösung unter Umständen, die eine Wasserentziehung bedingen können, wie durch Erwärmen, Versetzen mit concentrirter Salzsäure oder Zusatz von Alkohol, blau, so ist es angezeigt, diese Farbenänderung der Umwandlung von vorher krystallwasserhaltigen Molekülen in wasserfreie Salzmoleküle innerhalb der Lösung zuzuschreiben.

Das wasserfrei krystallisirende und als wasserfrei in Lösung vorauszusetzende Kaliumsulfat löst sich unter Wärmebindung, — 6380 cal für K_2SO_4. Beim Lösen des geschmolzenen wasserfreien Natriumsulfats findet eine Wärmeentbindung statt, + 460 cal für Na_2SO_4. Diese Wärmeentbindung darf man der Aufnahme von $10H_2O$ zuschreiben, womit das Natriumsulfat unter gewöhnlichen Verhältnissen krystallisirt und in Lösung vorauszusetzen ist. Das krystallisirte wasserhaltige Sulfat verursacht beim Lösen ebenfalls eine Wärmebindung, — 18 760 cal für $Na_2SO_4, 10H_2O$.

Theoretisch soll mit steigender Temperatur die Löslichkeit des nämlichen Körpers stets zunehmen (siehe S. 105). Wo sich eine scheinbare Ausnahme zeigt, hat man es nie etwa mit einem wasserfreien unveränderlichen Salz zu thun, sondern mit einem wasserhaltigen, mit steigender Temperatur Wasser abspaltenden Körper. Hierdurch wird die Annahme nahe gelegt, dass bei niedrigen Temperaturen die wasserreichere, leichter lösliche Verbindung sich in Lösung befindet, während bei höherer Temperatur der schwerer lösliche, wasserärmere oder wasserfreie Körper entsteht. So zerfällt durch Erwärmen auf nur 33° das

wasserhaltige krystallisirte Natriumsulfat, $Na_2SO_4, 10H_2O$, in eine gesättigte Lösung und wasserfreies Salz. Dem entsprechend findet das bei 33° liegende Löslichkeitsmaximum des Natriumsulfats seine Erklärung in der Annahme, dass von dieser Temperatur aufwärts von der wasserreichen, leicht löslichen Verbindung sich Wasser abspaltet, und zwar mit steigender Temperatur in zunehmendem Maasse. Ebenso erklärt man für das Kalkhydrat, CaO, H_2O, den Gyps, $CaSO_4, 2H_2O$, und andere Körper die Löslichkeitsabnahme mit steigender Temperatur durch eine mit der Temperatur wachsende Zersetzung in schwerer lösliche Producte.

Die erwähnten Erscheinungen deuten darauf hin, dass in Verbindung mit Wasser krystallisirende Salze in dieser Verbindung auch in Lösungen fortbestehen, insofern nicht in einzelnen Fällen eine Temperaturerhöhung oder sonstige eine Wasserabspaltung bewirkende Umstände eine wasserärmere oder ganz wasserfreie Verbindung entstehen lassen.

Die Verhältnisse, welche die Lösungswärmen zeigen, stehen hiermit im Einklang. In krystallwasserhaltigem Zustande bindet ein Salz beim Lösen stets mehr Wärme als in krystallwasserfreiem. Vermag sich ein Salz mit verschiedenen Mengen Wasser zu verbinden, so bindet die wasserreichere Verbindung am meisten Wärme beim Lösen. Für die wasserärmeren oder wasserfreien addirt sich zu dieser negativen Lösungswärme die positive Verbindungswärme bei Entstehung der nunmehr gelösten wasserreicheren Verbindung (siehe die zahlreichen Beispiele S. 325 bis S. 335).

b. Einwirkung des Wassers auf neutrale Salze.

Vom thermochemischen Standpunkt aus bezeichnet man diejenigen der obigen Säuren und Basen, welche bei gegenseitiger Neutralisation die höchsten Wärmeentbindungen aufweisen, als starke Säuren und starke Basen und bemisst fernerhin den Grad der Stärke von Säuren nach der relativen Grösse der Wärmeentbindung mit starken Basen, sowie den Grad der Stärke von Basen nach der relativen Wärmeentbindung mit starken Säuren.

Die in geeigneten Wassermengen gelösten starken Säuren und starken Basen bilden bei der Vereinigung zu gleichen Aequivalenten neutrale beständige Salze unter Entbindung einer für die verschiedenen Säuren und Basen nahezu gleichen Wärmemenge (s. S. 357 ff. u. 369 ff.), welche sich kaum ändert durch weiteren Zusatz von Wasser oder einer mit der vorhandenen identischen oder von ihr verschiedenen Base. Zu diesen durch Wasser nicht zersetzbaren Salzen von starken Säuren mit starken Basen gehören die Chloride, Nitrate und neutralen Sulfate der

fixen Alkalien. Auch das Natriumglycocollat zeigt keine merkliche Zersetzung beim Verdünnen:

$C_2H_2NH_2NaO_2$ (1 Mol. in 4 l) + 1 Vol. Wasser. . . . — 12[1])

Zum Unterschiede hiervon bilden die schwachen Säuren selbst mit den starken Basen durch Wasser zersetzbare Salze. Diese Zersetzung nimmt zu mit der Wassermenge und ab mit der Menge überschüssiger Base oder Säure. Doch ist der Verlauf dieser Zersetzung nicht immer der gleiche. Die Zersetzungszunahme mit dem Wasserzusatz kann unbegrenzt sein oder nur bis zu einer bestimmten Grenze gehen. Solche Verhältnisse zeigen sich an den Alkalisalzen der Borsäure, Kohlensäure, Cyanwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoffsäure (s. S. 360), Carbolsäure (s. S. 365) und selbst der Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure, welch letztere den Uebergang zwischen den schwachen und den starken Säuren bilden.

Auch kann die Zersetzung des neutralen Salzes fast vollständig durch den ersten Wasserzusatz erfolgen. Das Thermometer zeigt dann sofort eine Wärmebindung an, welche der Wärmeentbindung bei der anfänglichen Bildung des neutralen Salzes nahezu gleichkommt. Dieses Verhalten findet man bei den Alkoholaten der Alkalien[2]): Aethylalkohol: $4C_2H_6O$ (32 g in 1 l) + K_2O (17 g in 1 l) 0,005^0 Temperaturänderung; hiernach wird durch $160H_2O$ auf C_2H_6O die Vereinigung des Aethylalkohols mit Kali vollständig gehindert.

Mannit: $C_6H_{14}O_6$ ($^1/_2$ Aeq. in 1 l) + $^1/_2Na_2O$ ($^1/_2$ Aeq. in 1 l) . . + 1090
weiterer Zusatz von $^1/_4Na_2O$ „ . . + 150
+ 1240
dann Zusatz des 5fachen Wasservolums . . . — 1430

diese Wärmebindung zeigt eine Zerstörung der in der concentrirteren Lösung entstandenen Verbindung durch den Wasserzusatz an.

Aehnlich verhält sich Mannit gegen Kali, sowie Gummi gegen Natron.

Dagegen verhält sich das Phenol den Alkalien gegenüber wie eine wahre Säure, wenn auch die Wärmeentbindung für es kaum die Hälfte derjenigen der starken Säuren beträgt. Das Natriumphenat bildet sich in Lösungen aus gleichen Aequivalenten ohne Erzeugung saurer oder basischer Verbindungen, und die Wärmeentwickelung hängt wenig oder nicht von der Wassermenge ab (siehe S. 365). Ebenso ist für das dreifach nitrirte Phenol, die Pikrinsäure, $C_6H_3(NO_2)_3O$, die Bildung, sowohl von basischen, wie von sauren Salzen, und ebenso die theilweise Zersetzung des Pikrats durch Wasser ausgeschlossen. Sogar erreichen

1) W. Louguinine, Compt. rend. 86, 1330; Jahresber. für Chemie f. 1878, 95.

2) Berthelot, Compt. rend. 73, 666, 668, 671; Jahresber. für Chemie f. 1871, 83.

die durch gelöste Pikrinsäure bei der Neutralisation entbundenen Wärmemengen, 13 800 cal mit Natron und 13 700 cal mit Kali, nahezu den gleichen Betrag wie für Salzsäure und Salpetersäure [1]).

Die Alkohol-Säuren bekunden ihre doppelte Function durch die Wärmeerscheinungen bei ihrer Reaction auf Basen. Der saure Charakter zeigt sich in allen Fällen durch eine bis zur Bildung des wahren neutralen Salzes, bei welchem nur der Wasserstoff der Carboxylgruppen COOH durch Metall ersetzt ist, der zugesetzten Base proportionale und von der vorhandenen Wassermenge unabhängige Wärmeentbindung. Dagegen tritt der alkoholische Charakter hervor besonders durch die Einwirkung der Basen in sehr concentrirten Flüssigkeiten und durch die rasche Abnahme der Wärmeentbindungen mit der Verdünnung durch Wasser [2]):

Salicylsäure: $C_7H_6O_3$ (1 g in 1 l) + $\frac{1}{2}Na_2O$ ($\frac{1}{2}$ Aeq. in 1 l) . . . + 14 600

Der Zusatz eines weiteren Aequivalents Natron bewirkte keine bestimmbare Wärmeentwickelung wegen der ausserordentlichen Verdünnung der Flüssigkeiten.

$C_7H_6O_3$ (krystallisirt) + $\frac{1}{2}Na_2O$ ($\frac{1}{2}$ Aeq. in 1 l) + 5270
+ $\frac{1}{2}Na_2O$ „ + 2000
dann beim Verdünnen mit dem 5fachen Wasservolum — 2050

Hiernach wird das zweibasische Salicylat durch viel Wasser zerstört, während das einbasische von der vorhandenen Wassermenge unabhängig ist.

Milchsäure: $C_3H_6O_3$ (90 g in 2 l) + $\frac{1}{4}Na_2O$ ($\frac{1}{2}$ Aeq. in 1 l) . . + 6 810
+ $\frac{1}{4}Na_2O$ „ . + 6 520
+ $\frac{1}{2}Na_2O$ + 13 330
bei einem anderen Versuche + 13 440
bei weiterem Zusatz von 1 Aeq. Natron 210
dann beim Verdünnen mit dem 5fachen Wasservolum — 700
Weinsäure: $C_4H_4Na_2O_6$ (in 2 l) + $\frac{1}{2}Na_2O$ ($\frac{1}{2}$ Aeq. in 1 l) . . — 50
beim Verdünnen mit dem gleichen Wasservolum — 350
wonach bei der Vereinigung des neutralen Tartrats mit Wasser + 300

Die Lösungen der Salze der fetten Säuren [3]) geben bei weiterem Verdünnen eine geringe Wärmeentbindung, die sich besonders für das buttersaure und das valeriansaure Natron bei schon vorhandener starker Verdünnung noch zeigt. Eine etwas grössere Wärmeentbindung ent-

1) Berthelot, Compt. rend. 73, 675; Jahresber. für Chemie f. 1871, 86.

2) Berthelot, Compt. rend. 73, 679, 680; Jahresber. f. Chemie f. 1871, 87.

3) Berthelot, Ann. chim. phys. 1875 (5), 6, 334; Jahresber. für Chemie f. 1875, 71. Siehe auch H. Lescoeur, Compt. rend. 80, 563; Jahresber. für Chemie f. 1875, 73.

steht durch Zusatz von etwa $^1/_6$ Aeq. freier gelöster Säure, welche diejenige bei Zusatz von etwa $^1/_6$ gelöster Base übertrifft, besonders bei der Valeriansäure. Dieses Verhalten weist auf eine mit der Zersetzung durch Wasser gleichzeitig vor sich gehende Bildung von saurem Salz hin. Beim Zusatz einer fetten Säure zu der Salzlösung einer anderen wird die stattfindende theilweise Verdrängung ebenfalls complicirt durch die Bildung saurer Salze. Uebrigens unterliegen die sauren Salze der fetten Säuren bei stärkerer Verdünnung der zersetzenden Einwirkung des Wassers (siehe das entsprechende Verhalten der Disulfate S. 383).

Das Verhalten weiterer Salze gegen Wasser wurde schon im Kapitel XVI: „Dissociation von und in Lösungen“ (S. 158 bis 167) erörtert.

Ferner wurde S. 335 ff. aus einschlägigen Lösungswärmen erwiesen, dass Doppelsalze in Lösungen nicht fortbestehen, sondern in die einzelnen zusammensetzenden Salze zerfallen, welche erst bei der Ausscheidung aus der Lösung zusammenkrystallisiren. Es wird dies bestätigt durch das S. 165 mitgetheilte Verhalten von Kalialaunlösungen.

c. Einwirkung überschüssiger Säure auf die neutralen Salze in Lösungen.

Auf die Lösungen der neutralen Salze der einbasischen Säuren wirkt ein Ueberschuss der Säure nicht ein:

KCl	(1 Aeq. in 2 l)	+	HCl	(1 Aeq. in 2 l)	— 30
NaCl	„	+	HCl	„	— 30
AmCl	„	+	HCl	„	— 40
KNO_3	„	+	HNO_3	„	+ 10
$NaNO_3$	„	+	HNO_3	„	— 40
$AmNO_3$	„	+	HNO_3	„	+ 20

Diese Werthe sind alle von der nämlichen Ordnung und Grösse wie die Einwirkung des Wassers auf die einzelnen Säuren oder Salze und übersteigen kaum die Versuchsfehler. Demnach können die einbasischen starken Säuren gelöste saure Salze nicht bilden [1]).

Die Lösungen der neutralen Salze der zweibasischen Säuren erleiden durch einen Säureüberschuss eine theilweise Zersetzung, deren Betrag sich mit den Mengen von Wasser, Säure und neutralem Salz ändert [2]):

[1]) Berthelot, Compt. rend. 75, 207; Jahresber. für Chemie f. 1872, 85.

[2]) Berthelot, Compt. rend. 75, 208, 209, 264; Jahresber. für Chemie f. 1872, 86.

Abänderung der Säuremenge.

$^1/_2\,SO_4K_2$ (87 g in 1 l)	+ $^1/_2\,SO_4H_2$	(49 g in 1 l)	— 1230
„	+ $^2/_2\,SO_4H_2$	„	— 1590
„	+ $^5/_2\,SO_4H_2$	„	— 1840
„	+ $^{10}/_2\,SO_4H_2$	„	— 1900

Abänderung der Salzmenge.

$^1/_2\,SO_4H_2$ (49 g in 1 l)	+ $^1/_2\,SO_4K_2$	(87 g in 1 l)	— 1260
„	+ $^2/_2\,SO_4K_2$	„	— 1700
„	+ $^5/_2\,SO_4K_2$	„	— 1990
„	+ $^{10}/_2\,SO_4K_2$	„	— 2200

Abänderung der Wassermenge.

$^1/_2\,SO_4K_2$	(1 Aeq. in 1 l)	+	$^1/_2\,SO_4K_2$	(1 Aeq. in 1 l)	— 1230
„	(1 Aeq. in 2 l)	+	„	(1 Aeq. in 2 l)	— 1040
„	(1 Aeq. in 4 l)	+	„	(1 Aeq. in 4 l)	— 980
„	(1 Aeq. in 10 l)	+	„	(1 Aeq. in 10 l)	— 800 ungefähr.

In der ersten Versuchsreihe strebt der wachsende Ueberschuss an Säure einer vollständigen Umwandlung des gelösten neutralen Sulfats in Disulfat zu. In der zweiten Versuchsreihe sucht der wachsende Ueberschuss an neutralem Sulfat die Schwefelsäure mehr und mehr in Disulfat umzuwandeln. In beiden Versuchsreihen wird eine Wärmebindung von ungefähr 2000 cal erreicht. Nimmt man sonach für Lösungen — 2000 als die Verbindungswärme von neutralem Kaliumsulfat mit Schwefelsäure zu Kaliumdisulfat an, so lehrt die directe Versuchsreihe, nach welcher die Wärmebindungen um so geringer ausfallen, je verdünnter die Lösungen sind, dass die Menge des gebildeten Disulfats um so geringer wird, je beträchtlicher die Wassermenge ist. In Folge dieser fortschreitenden Zersetzung des Disulfats durch Wasser entbindet auch eine Lösung des Kaliumdisulfats Wärme bei der Verdünnung mit Wasser entgegen dem gewöhnlichen Verhalten der neutralen und beständigen Salze.

Die bei der Entstehung des Disulfats in Lösung beobachtete Abkühlung erklärt sich aus verschiedenen Reactionen von entgegengesetztem Zeichen, unter welchen die Trennung von Wasser und Schwefelsäure und die Auflösung des Disulfats von beträchtlicher Wärmebindung begleitet

sind. Umgekehrt muss die Verdünnung einer Disulfatlösung Wärme entbinden, hauptsächlich, weil in Folge der Spaltung des Salzes eine gewisse Menge Schwefelsäure frei wird, welche bei ihrer Verdünnung mit Wasser Wärme entbindet. Diese Anschauung findet ihre Begründung durch die Ergebnisse einschlägiger Beobachtungen, welche zugleich lehren, dass die Bildung des Kaliumdisulfats aus Monosulfat und Schwefelsäure für sich betrachtet, d. h. bei Ausschluss der gleichzeitigen Einwirkungen des Wassers, wirklich eine beträchtliche Wärmeentbindung erzeugt [1]):

1) Die Lösung von $^1/_2 SO_4K_2$ (1 Thl. + 50 Thle. Wasser) entwickelte für 1 Aeq. Salz	— 3 020
Eine mit $11^1/_2$ Thln. Wasser bereitete Lösung entwickelte beim Verdünnen mit seinem eigenen Wasservolum .	— 110
Bei weiterem Zusatz eines neuen Wasservolums	— 40
Die Lösung in $11^1/_2$ Thln. Wasser beim Verdünnen mit 5 Vol. Wasser entwickelt ungefähr.	— 160
2) $^1/_2 SO_4H_2 + 110 H_2O$ [2]).	+ 8 540
Beim Verdünnen mit einem gleichen Wasservolum + 140 }	+ 330
Die vorstehende verdünnte Flüssigkeit bei Zusatz von 5 Vol. Wasser + 190 }	
3) SO_4KH (1 Thl. + 50 Thle. Wasser) für 1 Aeq	— 3 270
Bei Zusatz von 1 Thl. Salz zu dieser Lösung.	— 3 720
Daher 1 Thl. Salz + 25 Thle. Wasser	— 3 500

Bei der Auflösung dieses Salzes wird also um so mehr Wärme gebunden, je geringer die Wassermenge ist, was mit der Wärmeentbindung durch Verdünnung der oben besprochenen Lösung übereinstimmt.

4) Von dem Anfangssystem $^1/_2 SO_4H_2$ (1 Aeq. in 2 l) und $^1/_2 SO_4K_2$ (1 Aeq. in 2 l) kann man zu dem Endsystem $^1/_2[SO_4H_2 + SO_4K_2]$ (1 Aeq. in 4 l) auf zwei verschiedenen Wegen gelangen:

Erster Gang:

Man mischt einfach die beiden Flüssigkeiten	— 1 040

Zweiter Gang:

Man trennt $^1/_2 SO_4H_2$ von der Lösung . . .	— 8 540
Man trennt $^1/_2 SO_4K_2$ von der Lösung . . .	+ 2 980
Man verbindet wasserfrei $^1/_2 SO_4K_2 + {}^1/_2 SO_4H_2$	x
Man löst SO_4KH	— 3 480
Summe	— 9 040 + x = — 1 040

[1]) Berthelot, Compt. rend. 75, 264; Jahresber. für Chemie f. 1872, 88.
[2]) Nach Thomsen, siehe S. 341.

Hiernach ist x = + 8000 cal und dieses die Wärmemenge, welche bei der Bildung des Kaliumdisulfats bei 23° frei wird, da die obigen Versuche 4) sich auf Temperaturen zwischen 22° und 24° beziehen.

Für die Bildung anderer Disulfate und des Natriumdioxalats zeigen sich entsprechende Verhältnisse [1]):

$^1/_2 SO_4Na_2$ (1 Aeq. in 2 l)	+	$^1/_2 SO_4H_2$ (1 Aeq. in 2 l)		— 1050
$^1/_2 SO_4Am_2$ „	+	$^1/_2 SO_4H_2$ „		— 930
$^1/_2 C_2O_4Na_2$ „	+	$^1/_2 C_2O_4H_2$ „		— 420
$^1/_2 C_2O_4Na_2$ (33,5 g in 1 l)	+	$^1/_2 C_2O_4H_2$ (22,5 g in 1 l)		— 390
„	+	$^2/_2 C_2O_4H_2$ „		— 490
„	+	$^4/_2 C_2O_4H_2$ „		— 570
$^1/_2 C_2O_4H_2$ (22,5 g in 1 l)	+	$^1/_2 C_2O_4Na_2$ (33,5 g in 1 l)		— 440
„	+	$^2/_2 C_2O_4Na_2$ „		— 530
„	+	$^4/_2 C_2O_4Na_2$ „		— 620

d. Vertheilung einer Base zwischen verschiedenen überschüssigen Säuren in Lösungen.

Besitzt einer Base gegenüber eine Säure *A* die Neutralisationswärme *N* und eine andere Säure *B* die Neutralisationswärme N_1, so wird die vollständige Verdrängung der Säure *B* aus ihrem neutralen Salze durch eine äquivalente Menge der Säure *A* von einer Wärmeentwickelung begleitet sein, welche gleich ist dem Unterschiede $N_a - N_b$ der Neutralisationswärmen. Denn bei der Zersetzung des Salzes der Säure *B* ist deren Neutralisationswärme N_b aufzuwenden, während die Bildung des Salzes der Säure *A* deren Neutralisationswärme N_a entbindet. Es wird dann umgekehrt die Vermischung der Säure *B* mit dem neutralen Salze der Säure *A* nur die geringen Wärmewirkungen zeigen, welche der Verdünnung von Salz und von Säure zukommt, weil eine Verdrängung der Säure *A* durch die Säure *B* nicht stattfindet, wenn im Gegentheil die Säure *B* durch die Säure *A* aus ihrem Salze vollständig abgeschieden wird. Ist aber die Verdrängung der Säure *B* durch die Säure *A* nur eine theilweise, so beträgt die Wärmeentwickelung auch nur den entsprechenden Bruchtheil des Unterschiedes der Neutralisationswärmen beider Säuren.

Daher lässt sich rückwärts aus der Wärmeentwickelung beim Vermischen der Lösungen einer Säure *A* und des Salzes einer anderen Säure *B* auf den Grad der Einwirkung der Verdrängung der Säure *B* durch die Säure *A* schliessen, wenn die Neutralisationswärmen N_a und N_b der beiden Säuren durch die betreffende Base ermittelt sind. Selbstverständlich ist aber dieser Aufschluss nur dann möglich, wenn die

[1]) Berthelot, Compt. rend. **75**, 208, 209; Jahresber. f. Chemie f. 1872, 86.

beiden Neutralisationswärmen N_a und N_b von einander wesentlich verschieden sind. Bei Gleichheit derselben wird jede beliebige Verdrängung der einen Säure durch die andere nie eine Wärmeentwickelung zur Folge haben können, da Zersetzungswärme und Verbindungswärme sich gegenseitig aufheben wegen der gleichen Zahlenwerthe aber der entgegengesetzten Vorzeichen.

Von diesen Gesichtspunkten ausgehend ist die Einwirkung von Säuren auf neutrale Salze aus thermochemischen Beobachtungen erschlossen worden [1]).

Die Essigsäure wird durch äquivalente Mengen von Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure vollständig verdrängt. Denn die Wärmeentwickelung bei der Einwirkung der Salpetersäure oder Salzsäure auf essigsaures Natron ist gleich dem Unterschiede der Neutralisationswärmen der Salpetersäure oder Salzsäure und der Essigsäure durch Natron:

$C_2H_3NaO_2$ (1 Aeq. in 2 l) + NO_3H (1 Aeq. in 2 l) + 450
NO_3Na „ + $C_2H_4O_2$ „ — 60

$$N_s - N_e = 13\,700 - 13\,300 = 400;$$

$C_2H_3NaO_2$ (1 Aeq. in 2 l) + HCl (1 Aeq. in 2 l) + 460
$NaCl$ „ + $C_2H_4O_2$ „ — 0

$$N_c - N_e = 13\,700 - 13\,300 = 400.$$

Auch wird die Essigsäure durch eine äquivalente Menge der zweibasischen Säuren Schwefelsäure oder Weinsäure fast vollständig verdrängt:

$C_2H_3NaO_2$ (1 Aeq. in 2 l) + $^1/_2SO_4H_2$ (1 Aeq. in 2 l) + 2380
$^1/_2SO_4Na_2$ „ + $C_2H_4O_2$ „ — 120

$$N_s - N_e = 15\,870 - 13\,300 = 2570;$$

$C_2H_3NaO_2$ (1 Aeq. in 2 l) + $^1/_2C_4H_6O_6$ (1 Aeq. in 4 l) . . . — 500
$^1/_2C_4H_4Na_2O_6$ (1 Aeq. in 4 l) + $C_2H_4O_2$ (1 Aeq. in 2 l) + 140

$$N_w - N_e = 12\,660 - 13\,300 = -640.$$

Dagegen zeigt sich eine Theilung der Base zwischen Essigsäure und Oxalsäure:

$C_2H_3NaO_2$ (1 Aeq. in 2 l) + $^1/_2C_2H_2O_4$ (22,5 g in 1 l) . . . + 800
$^1/_2C_2Na_2O_4$ (33,5 g in 1 l) + $C_2H_2O_4$ (1 Aeq. in 2 l) . . . — 220

$$N_o - N_e = 14\,340 - 13\,300 = 1040.$$

Die Oxalsäure nimmt also ungefähr $^4/_5$ der Base in Beschlag, die Essigsäure $^1/_5$ derselben.

Aufgelöste Carbonate werden durch Salpetersäure, Essigsäure, Schwefelsäure und Weinsäure vollständig zersetzt, ohne

[1]) Berthelot, Compt. rend. 1872, **75**, 435, 480, 538, 583; Ann. chim. phys. 1873, (4) **30**, 456 bis 539; Jahresber. für Chemie f. 1872, 90; Compt. rend. **87**, 671 bis 673; Jahresber. für Chemie f. 1878, 114.

dass in der Lösung ein Dicarbonat gebildet wird, bei so starker Verdünnung, dass sämmtliche Kohlensäure gelöst bleiben konnte:

$^1/_2 CO_3Na_2$ (1 Aeq. in 18 l) + NO_3H (1 Aeq. in 2 l) + 3410

$$N_s - N_k = 13\,700 - 10\,200 = 3500;$$

$^1/_2 CO_3Na_2$ (1 Aeq. in 18 l) + $C_2H_4O_4$ (1 Aeq. in 2 l) + 3140

$$N_e - N_k = 13\,300 - 10\,200 = 3100;$$

$^1/_2 CO_3Na_2$ (1 Aeq. in 18 l) + $^1/_2 SO_4H_2$ (1 Aeq. in 2 l) + 5520

$$N_s - N_k = 15\,870 - 10\,200 = 5670;$$

$^1/_2 CO_3NaH$ (1 Aeq. in 18 l) + $^1/_2 C_4H_6O_6$ (1 Aeq. in 2 l). . . . + 1610

$$N_w - N_k = 12\,660 - 10\,200 = 2460.$$

Die Oxalsäure wird fast vollständig verdrängt durch Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure:

$^1/_2 C_2Na_2O_4$ (33,5 g in 1 l) + 3 NO_3H (1 Aeq. in 2 l) — 730
$^1/_2 C_2Na_2O_4$ „ + 1 NO_3H „ — 600
$^3/_2 C_2Na_2O_4$ „ + 1 NO_3H „ — 890

$$N_s - N_o = 13\,720 - 14\,340 = -620;$$

$^1/_2 C_2Na_2O_4$ (33,5 g in 1 l) + 3 HCl (1 Aeq. in 2 l). — 740
$^1/_2 C_2Na_2O_4$ „ + 1 HCl „ — 700
$^3/_2 C_2Na_2O_4$ „ + 1 HCl „ — 1070

$$N_c - N_o = 13\,690 - 14\,340 = -650.$$

Bei Zusatz von Oxalsäurelösung zu Lösungen von Natrium-Nitrat oder -Chlorid in allen Verhältnissen entsteht nur eine innerhalb der Versuchsfehler liegende Wärmeentwickelung von ± 50 cal. Die obige grössere Wärmebindung bei Gegenwart eines Ueberschusses von neutralem Oxalat ist die Folge der Bildung von Dioxalat (siehe S. 384).

Zwischen Cyanwasserstoffsäure und Borsäure findet eine Theilung statt. Dieselbe giebt sich in dem einen Versuch durch eine Entbindung, in dem Gegenversuch durch eine Bindung von Wärme kund:

CyK (1 Aeq. in 4 l) + $^1/_2 B_2O_3$ (1 Aeq. in 2 l). + 4200
BO_2K „ + CyH „ — 2900

$$N_b - N_{cy} = 10\,000 - 3000 = 7000.$$

Ebenfalls eine Theilung ergiebt sich zwischen Cyanwasserstoffsäure und Carbolsäure, und zwar in dem Verhältniss von 2 : 5:

CyK (1 Aeq. in 4 l) + C_6H_6O (1 Aeq. in 2 l) + 1400
C_6H_5KO „ + CyH „ — 3450

$$N_{ca} - N_{cy} = 7800 - 3000 = 4800.$$

Dagegen verdrängt die Borsäure nahezu ganz die Carbolsäure:

C_6H_5KO (1 Aeq. in 4 l) + $^1/_2 B_2O_3$ (1 Aeq. in 2 l) + 2200
BO_2K „ + C_6H_6O „ — 100

$$N_b - N_{ca} = 10\,000 - 7800 = 2200.$$

Schwefelwasserstoffsäure entzieht dem sauren Kaliumsalz der Kohlensäure ungefähr $^7/_8$ der Base; bei überschüssigem Dicarbonat bindet sich Schwefelwasserstoff fast vollständig:

CO_3HK (1 Aeq. in 4 l) + H_2S (1 Aeq. in 32 l) — 2900
$2^2/_3\,CO_3HK$ „ + H_2S „ — 3400

$$N_s - N_c = 7700 - 11\,000 = -3300.$$

Die Bernsteinsäure wird vollständig verdrängt durch Schwefelsäure [1]):

$C_4H_4O_4K_2$ (gelöst) + H_2SO_4 (gelöst) + 5200

$$N_s - N_b = 31\,400 - 26\,400 = 5000.$$

Glycocoll, Amidoessigsäure, wird aus der Verbindung mit Natron durch Chlorwasserstoffsäure verdrängt [2]):

$C_2H_2NH_2NaO_2$ (1 Mol. in 4 l) + HCl (18,25 g in 2 l) + 10 960

$$N_c - N_g\ 13\,700 - 2990 = 10\,710.$$

e. Vertheilung einer Säure zwischen verschiedenen überschüssigen Basen in Lösungen.

In entsprechender Weise wie die Vertheilung einer Base zwischen verschiedenen Säuren (siehe S. 384) lässt sich die Vertheilung einer Säure zwischen verschiedenen überschüssigen Basen ableiten aus der Wärmeentwickelung beim Zusatz der Base A zu dem neutralen Salz der Base B, wenn die Neutralisationswärmen N_a und N_b der beiden Basen, gegenüber der Säure bekannt und verschieden sind. Der vollständigen Verdrängung der Base B durch die Base A entspricht als Wärmeentwickelung der ganze Unterschied $N_a - N_b$ der beiden Neutralisationswärmen.

Ammoniak wurde in gelösten Salzen vollständig ersetzt durch Natron oder Kali bei 23,5° [3]):

NH_3, HCl (1 Aeq. in 2 l) + $^1/_2Na_2O$ (1 Aeq. in 2 l) . . . + 1070 } Unterschied
NaCl „ + NH_3 „ — 50 } 1120

$$N_n - N_a = 13\,700 - 12\,450 = 1150.$$

Ein Ueberschuss von Ammoniak oder Natron, von Chlorammonium oder von Chlornatrium ändert nichts an diesem Ergebniss.

Durch Trimethylamin wird Ammoniak aus dem gelösten salzsauren Salz zu zwei Drittel verdrängt; umgekehrt das Trimethylamin durch Ammoniak zu einem Drittel:

1) P. Chroustchoff, Compt. rend. **89**, 582; Jahresber. f. Chemie f. 1879, 109.

2) Gemäss den Beobachtungen von W. Louguinine, Compt. rend. **86**, 1330; Jahresber. für Chemie f. 1878, 95.

3) Berthelot, Compt. rend. **80**, 1565; Jahresber. für Chemie f. 1875, 74.

$$\left.\begin{array}{l} NH_3, HCl \text{ (1 Aeq. in 2 l)} + C_3H_9N \text{ (1 Aeq. in 2 l)} \ldots -2330 \\ C_3H_9, NHCl \quad \text{"} \quad + NH_3 \quad \text{"} \quad \ldots + 1170 \end{array}\right\} \begin{array}{l}\text{Unterschied} \\ 3500^{1)}\end{array}$$

$$N_a - N_t = 12\,450 - 8900 = 3550.$$

Die völlige Verdrängung des Ammoniaks durch Trimethylamin müsste sonach entwickeln — 3550 cal. Da nun die Wärmeentwickelung bei Zusatz von wässerigem Trimethylamin zu einer äquivalenten Lösung von Salmiak — 2330 cal beträgt, so werden an Ammoniak verdrängt $\frac{-2330}{-3550}$ = nahezu $^2/_3$ Aeq. Umgekehrt verdrängt wässeriges Ammoniak aus salzsaurem Trimethylamin $\frac{-1170}{-3550}$ = nahezu $^1/_3$ Aeq., weil die vollständige Verdrängung 3550 cal entbinden würde. Sonach theilt sich 1 Aeq. Salzsäure zwischen 1 Aeq. Trimethylamin und 1 Aeq. Ammoniak in der Weise, dass sich $^2/_3$ Aeq. der Säure mit Trimethylamin und $^1/_3$ Aeq. mit Ammoniak verbindet, so dass also frei bleiben $^1/_3$ Aeq. Trimethylamin und $^2/_3$ Aeq. Ammoniak.

Glycocoll, Amidoessigsäure, wird aus seiner Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure durch Natronlösung verdrängt[2]):

$$C_2H_3NH_2O_2, HCl \text{ (1 Mol. in 4 l)} + {}^1/_2 Na_2O \text{ (gelöst)} \ldots + 12\,850$$

$$N_n - N_g = 13\,700 - 980 = 12\,720.$$

f. Wechselzersetzungen verschiedener neutraler Salze in Lösungen.

Die Wechselzersetzungen beim Zusatz der Lösung eines neutralen Salzes zu derjenigen eines anderen lassen sich nachweisen, sobald die eine Base b bei ihrer Vereinigung mit zwei Säuren s und σ in Gegenwart einer bestimmten Menge Wasser solche Wärmemengen $N_s{}^b$ und $N_\sigma{}^b$ entwickelt, dass der Unterschied derselben verschieden ist von dem Unterschiede der Wärmeentwickelungen $N_s{}^\beta$ und $N_\sigma{}^\beta$, welche die andere Base β mit den nämlichen Säuren s und σ giebt. Wenn also

$$N_s{}^b - N_\sigma{}^b \gtrless N_s{}^\beta - N_\sigma{}^\beta,$$

so würde sich eine vollständige gegenseitige Umsetzung der beiden Salze kund geben durch eine Wärmeentwickelung, welche gleich wäre der gesammten Differenz $(N_s{}^b - N_\sigma{}^b) - (N_s{}^\beta - N_\sigma{}^\beta)$ der besagten Unterschiede der Neutralisationswärmen. Der Grad einer theilweisen gegenseitigen Zersetzung würde sich bestimmen durch den Bruchtheil, welchen die bei der Mischung der Salzlösungen beobachtete Wärmeentwickelung von dieser Differenz der Unterschiede der Neutralisationswärmen aus-

1) Berthelot, Compt. rend. 1880, **91**, 143.

2) Gemäss den Beobachtungen von W. Louguinine, Compt. rend. **86**, 1330; Jahresber. für Chemie f. 1878, 95.

macht. Die Genauigkeit solcher Messungen durch Differenzen von Unterschieden, die an sich nicht sehr bedeutend sein werden, kann natürlich nicht gross sein. Immerhin mögen dieselben ein Urtheil gestatten, ob überhaupt und in welchem ungefähren Betrag eine Wechselzersetzung der Lösungen zweier Salze vor sich geht.

Bezügliche Versuche [1]) haben zu folgenden Ergebnissen geführt: Das beständigste Salz, nämlich dasjenige, welches durch die Vereinigung der stärksten Säure mit der stärksten Base entsteht, bildet sich in vorwiegender Menge. Die Wärmemenge, welche bei der Entstehung der Metallsalze entwickelt wird, schwankt mit der zur Auflösung dienenden Wassermenge innerhalb weiterer Grenzen als für die alkalischen Salze. Zwischen alkalischen Acetaten und Zinksalzen tritt eine doppelte Zersetzung ein. Das Natriumsulfat und Zinkacetat entstehen innerhalb der Lösungen von äquivalenter Zusammensetzung mit Vorliebe. Kupferacetat entsteht in beträchtlicher Menge, wenn nicht vollständig, beim Mischen von Kupfersulfat, Kupferchlorid oder Kupfernitrat mit Natriumacetat. Auch nach Versuchen über die wechselseitige Einwirkung von zwei Eisenoxydsalzen, über die Einwirkung des Eisenoxydsalzes auf ein Alkalisalz der nämlichen Säure, über die Einwirkung der Säuren auf Eisenoxydsalze mit einer anderen Säure und über Doppelzersetzung der Eisenoxydsalze mit anderen Salzen nimmt die starke Base vorwiegend die starke Säure in Beschlag, wie dies für Ammoniaksalze, Zinksalze, Kupfersalze, Bleisalze u. s. w. festgestellt wurde. Dabei ist die relative Kraft der Säuren bestimmt durch ihre wechselseitigen Verdrängungen, welche durch positive oder negative Angaben des Thermometers angezeigt werden (siehe S. 378 u. 384 ff.).

Zur Beurtheilung der Einwirkung von salzsaurem Trimethylamin auf Natriumcarbonat in Lösungen hat man folgende Daten:

Neutralisationswärme	der	Salzsäure	durch	Natron . . .	$13\,700 = N_s^n$
„	„	Kohlensäure	„	„ . . .	$10\,100 = N_k^n$
„	„	Salzsäure	„	Trimethylamin	$8\,900 = N_s^t$
„	„	Kohlensäure	„	„	$4\,400 = N_k^t$

Die vollständige Umwandlung zu Natriumchlorid und kohlensaurem Trimethylamin würde entwickeln:

$$(N_s^n - N_k^n) - (N_s^t - N_k^t) = (13\,700 - 10\,100) - (8\,900 - 4400)$$
$$= 3600 - 4500 = -900.$$

Der Versuch ergab [2]):

C_3H_9NHCl (in 2 l) + $\frac{1}{2}Na_2CO_3$ (in 2 l) — 1170

Hiernach darf man auf eine vollständige Umsetzung schliessen.

[1]) Berthelot, Compt. rend. 1872, **74**, 48, 119; Jahresber. für Chemie f. 1872, 83.

[2]) Berthelot, Compt. rend. 1880, **91**, 143.

XXV. Verbrennungswärmen und Bildungswärmen.

Unter den Verbrennungswärmen der Körper versteht man die bei der Oxydation derselben entwickelte Wärme. Dieselben bezeichnen den Energieunterschied zwischen den verbrennlichen Körpern und dem zu ihrer Oxydation nöthigen Sauerstoff einerseits und den Verbrennungsproducten andererseits.

Offenbar sind die Verbrennungswärmen von unmittelbarer praktischer Wichtigkeit für die Heizung. Betreffende von der Wissenschaft zum Theil längst errungene und in neuerer Zeit bedeutend erweiterte Erkenntnisse haben allmählich eine verbessernde Umgestaltung unseres Heizungswesens zunächst in der Technik, dann aber auch im Haushalt angebahnt. Dabei handelt es sich zuvörderst um eine weniger unrationelle Ausnutzung des in den Brennmaterialien gelegenen Wärmevorraths. In zweiter Linie kommen aber auch, und besonders für die Technik, die unter verschiedenen Umständen erzielbaren Wärmegrade in Betracht, zu deren eingehender Beurtheilung die Kenntniss der Verbrennungswärmen erforderlich ist, wie dies aus dem später folgenden Kapitel XXVIII: „Temperaturänderungen durch chemische Vorgänge“ erhellt.

Neben dieser grossen praktischen Tragweite kommt den Verbrennungswärmen auch eine hohe wissenschaftliche Bedeutung zu, indem uns dieselben ein Mittel an die Hand geben, die Wärmeentwickelung bei der Bildung verbrennlicher Körper aus ihren elementaren Bestandtheilen zu erschliessen. Zu diesen Verbindungen, über deren Bildungswärmen aus den Elementen die Verbrennungswärmen Aufschluss geben, gehören aber zunächst die überaus zahlreichen Verbindungen des Kohlenstoffs, die sämmtlichen organischen Verbindungen.

1. Ableitung der Bildungswärmen chemischer Verbindungen aus den Verbrennungswärmen.

Kennt man die Verbrennungswärmen einer Verbindung und der in ihr enthaltenen elementaren Bestandtheile, so lässt sich der Unterschied der Energieinhalte der Bestandtheile in freiem Zustande und der Verbindung oder die Wärmeentwickelung bei der Vereinigung der elementaren Bestandtheile zu der betreffenden Verbindung berechnen. Diejenige Wärmemenge, welche bei der Verbrennung der Verbindung weniger entwickelt wird, als bei der Verbrennung der Bestandtheile für sich, muss

bei der Verbindung der Bestandtheile frei geworden sein. Es giebt also der Unterschied der Summe der Verbrennungswärmen der elementaren Bestandtheile einerseits und der Verbindung andererseits die Wärmeentwickelung bei der Bildung der Verbindung aus ihren elementaren Bestandtheilen, die Bildungswärme der Verbindung aus den Elementen. Denn die Verbrennungsproducte sind in beiden Fällen die gleichen. Bei dieser Gleichheit der Endsysteme kann aber eine Verschiedenheit der Wärmeentwickelung bei der Verbrennung nur bedingt sein durch einen verschiedenen Energieinhalt der beiden Anfangssysteme, der Bestandtheile einerseits und der Verbindung andererseits. Wenn dieser Energieunterschied der Kürze halber als Bildungswärme bezeichnet wird, so soll damit nicht gesagt sein, dass die betreffende Verbindung auch wirklich aus den Bestandtheilen sich unmittelbar bildet. Es ist dies sogar meistens nicht der Fall.

Z. B. leitet sich die Bildungswärme des Sumpfgases oder Methans, CH_4, aus seiner Verbrennungswärme und derjenigen seiner Bestandtheile C und H_4 in folgender Weise ab:

Verbrennungswärme des amorphen Kohlenstoffs C ... (C, O_2)	= 96 960
„ „ Wasserstoffs $2H_2$... $2(H_2, O) = 2 . 68360$	= 136 720
Summe der Verbrennungswärmen der elementaren Bestandtheile	= 233 680
Verbrennungswärme des Methans CH_4 ... (CH_4, O_4)	= 213 530
Unterschied	+ 20 150

Da also die Verbrennung der elementaren Bestandtheile 20 150 cal mehr entbindet als die Verbrennung der Verbindung, so muss die Vereinigung der elementaren Bestandtheile zu Methan 20 150 Wärmeeinheiten frei werden lassen. Denn die beiderseitigen Verbrennungsproducte der beiden Anfangssysteme, der Elemente einerseits und der Verbindung andererseits, stimmen nach Art und Menge vollständig überein. Daher kann ein Unterschied der Verbrennungswärmen nur bedingt sein durch einen Unterschied der Energieinhalte der beiden Anfangssysteme. Dieser Unterschied muss beim Uebergange des einen Systems in das andere sich als Wärme entwickeln. Derselbe stellt in dem vorliegenden Falle die Wärmeentwickelung bei der Bildung des Methans, CH_4, aus den elementaren Bestandtheilen, die Bildungswärme des Methans aus den Elementen $(C, H_4) = + 20 150$ cal dar. Diese Beziehungen werden kurz veranschaulicht durch einen Ueberblick über die folgenden beiden Gleichungen und die aus der Subtraction derselben entstehende dritte:

$$C + H_4 + O_4 = CO_2 + 2 H_2O \ldots\ldots + 233\,680$$
$$CH_4 + O_4 = CO_2 + 2 H_2O \ldots\ldots + 213\,530$$
$$(C + H_4) - CH_4 \ldots\ldots + 20\,150$$

d. h. der Energieinhalt des einen Anfangssystems, der beiden elementaren Bestandtheile für sich, von $(C + H_4)$, beträgt um 20 150 cal mehr

als derjenige des anderen Anfangssystems, der Verbindung CH_4. Diese 20 150 cal müssen sonach beim Uebergange des einen Systems in das andere, bei der Vereinigung von C und H_4 zu CH_4, entbunden werden:

$$C + H_4 = CH_4 \ldots + 20\,150 \text{ oder in anderer Schreibweise}$$
$$(C, H_4) \ldots + 20\,150.$$

Ferner wird die Bildungswärme des Cyanwasserstoffs, CNH, aus seiner Verbrennungswärme und derjenigen seiner Bestandtheile, C und N und H, folgenderweise gefunden:

Verbrennungswärme des amorphen Kohlenstoffs, (C, O_2) . . .	= 96 960
" " " Stickstoffs	= 0
" " " Wasserstoffs, $(H, {}^1/_2 O)$. .	= 34 180
Summe der Verbrennungswärmen der Elemente	= 131 140
Verbrennungswärme des Cyanwasserstoffs, $(CNH, {}^5/_2 O)$	= 159 500
Unterschied	— 28 360

Es beträgt also die Wärmeentwickelung bei der Bildung des Cyanwasserstoffs, CNH, aus den elementaren Bestandtheilen C, N, H, die Bildungswärme des Cyanwasserstoffs aus den Elementen (C, N, H) = — 28 360 cal. Danach müssen von den elementaren Bestandtheilen C und N und H noch 28 360 cal bei ihrer Vereinigung gebunden, d. h. aufgenommen werden, damit die Verbrennungswärme des Productes NCH um 28 360 cal höher sein kann, bei gleicher Menge und Beschaffenheit der Verbrennungsproducte:

$$C + N + H + 3O = CO_2 + N + H_2O \quad \ldots\ldots \quad 131\,140$$
$$CNH + 3O = CO_2 + N + H_2O \quad \ldots\ldots \quad 159\,500$$

Energieinhalt von (C + N + H) minus Energieinhalt von CNH = 131 140 — 159 500 = — 28 360 cal.

Die Bildungswärme einer Verbindung ist demnach gegeben in dem Ueberschuss der Verbrennungswärme der Bestandtheile über die Verbrennungswärme der Verbindung. Dieser Ueberschuss oder die Bildungswärme kann sowohl positiv sein, wie bei dem Methan, oder negativ, wie bei dem Cyanwasserstoff. Auch muss die Betrachtung nicht gerade bis auf die zusammensetzenden Elemente zurückgehen. Sie kann auch stehen bleiben bei zusammengesetzten Bruchtheilen der Verbindung, die man sich als Componenten vorstellt. Die Verbindungswärme besagt ganz allgemein, um wie viel Wärmeeinheiten der Energieinhalt der Bestandtheile, der einfachen oder zusammengesetzten, denjenigen der Verbindung übertrifft.

So z. B. berechnet sich die Bildungswärme des Aethers aus Aethylen und Wasser, also nach dem vorausgesetzten Vorgange

$2C_2H_4$ (Gas) + H_2O (flüssig) = $C_4H_{10}O$ (flüssig) . . . zu + 1550 cal in folgender Weise:

Verbrennungswärme von $2\,C_2H_4 = 2 \,.\, 334800$	$= 669\,600$
„ „ H_2O	0
Summe der Verbrennungswärmen der Bestandtheile	$= 669\,600$
Verbrennungswärme von $C_4H_{10}O$	$= 668\,050$
Unterschied	$1\,550$

Derartige Betrachtungen und Berechnungen lassen sich noch weiter ausdehnen. Hat man ganz allgemein ein gewisses System von Körpern, aus welchem durch eine wirklich stattfindende oder auch nur vorausgesetzte Umsetzung ein zweites System von Körpern hervorgeht, so ergiebt sich die dabei stattfindende Wärmeentwickelung, oder der Ueberschuss des Energieinhalts des ersten Systems über denjenigen des zweiten, als der Unterschied der Summe der Verbrennungswärmen der Theile des ersten Systems und der Summe der Verbrennungswärmen der Theile des zweiten Systems.

So sei die Wärmeentwickelung bei der Umsetzung von Alkohol und Essigsäure zu Essigsäure-Aethyläther und Wasser zu berechnen:

Verbrennungswärme des Alkohols, C_2H_6O	$= 330\,450$
„ der Essigsäure, $C_2H_4O_2$	$= 210\,300$
Summe	$540\,750.$
Verbrennungswärme des Essigsäure-Aethyläthers, $C_4H_8O_2$.	$= 553\,780$
„ des Wassers	$= 0$
Summe	$553\,780.$

$$\text{Unterschied beider Summen} = 540\,750 - 553\,780 = -13\,030.$$

Hiernach

$$C_2H_6O + C_2H_4O_2 = C_4H_8O_2 + H_2O \quad \ldots\ldots\ldots \quad -13\,030.$$

Die Bildung des Essigsäure-Aethyläthers aus Alkohol und Wasser findet also unter Wärmebindung statt. Der Energieinhalt der vor dem chemischen Vorgang vorhandenen Körper Alkohol und Essigsäure bleibt um 13 030 Wärmeeinheiten zurück hinter dem Energieinhalt der Umsetzungsproducte Essigäther und Wasser, da das erste System bei der Umwandlung in die nämlichen Verbrennungsproducte diese Wärmemenge weniger liefert als das zweite.

In dieser Weise lassen sich immer die Umsetzungswärmen berechnen, wenn die Verbrennungswärmen der vor der Umsetzung vorhandenen und der durch dieselbe gebildeten Verbindungen bereits ermittelt sind.

Die in der nachfolgenden Zusammenstellung der beobachteten Verbrennungswärmen häufig beigeschriebenen Bildungswärmen (aus den Elementen insoweit nichts anderes bemerkt ist) sind in der seither erläuterten Art berechnet worden. Die nicht aufgeführten sind in ent-

sprechender Weise zu finden, aus den Verbrennungswärmen der Verbindung und der Bestandtheile, als welch letztere auch an sich schon zusammengesetzte beliebige Bruchtheile oder Componenten der Verbindung betrachtet werden dürfen, wie die S. 392 und S. 393 besprochenen Beispiele lehren.

2. Verbrennungswärme der einzelnen Stoffe nebst Bildungswärmen.

Verbrennungswärmen verschiedener Kohlearten [1]), der Kohle im Stickoxydulgas [2]).

Substanz	1 Gewthl.	1 Atom	Specif. Wärme [3])
Holzkohle	8080,0	96 960	0,24150
Zuckerkohle	8040	96 480	—
Kohle aus Gasretorten	8047,3	96 568	0,20360
Natürlicher Graphit	7796,6	93 560	0,20187
Graphit aus Hohöfen	7762,3	93 148	0,19702
Diamant	7770,0	93 240	0,14687
Kohle im Stickoxydulgas . . .	11 158	133 900	—

Ableitung der Bildungswärme des Stickoxyduls.

Chemischer Vorgang	Wärmeentwickelung	Unterschied
$C + 2N_2O = 2N_2 + CO_2$	133 900	36 940 [4])
$C + 2N_2 + O_2 = 2N_2 + CO_2$	96 960	

[1]) Favre u. Silbermann, Ann. chim. phys. (3) **34**, 414, 423, 424, 425; Jahresber. für Chemie f. 1852, 19.

[2]) Favre u. Silbermann, Ann. chim. phys. (3) **36**, 11; Jahresber. für Chemie f. 1852, 22.

[3]) Nach Regnault.

[4]) Beiläufig bemerkt, hat, wie Würtz (Leçons de Philosophie chimique, Paris, 1864) in Erinnerung brachte, die Beobachtung, dass Kohlenstoff beim Verbrennen in Stickoxydul mehr Wärme liefert als beim Verbrennen in Sauer-

Es übertrifft mithin der Energiegehalt von $2N_2O$ denjenigen von $2N_2 + O_2$ um 36 940 cal, oder bei der Bildung von 2 Molekülen Stickoxydul aus den Elementen werden 36 940 cal gebunden:

Chemischer Vorgang	Wärmeentwickelung
$2N_2 + O_2 = 2N_2O$	— 36 940

Eine Beobachtung der Wärmeentwickelung bei der Zersetzung von Stickoxydul durch Hitze ergab[1]):

$2N_2O = 2N_2 + O_2$	+ 35 000

Verbrennungswärme der Holzkohle[2]).

Forscher	1 Gewthl.	1 Atom
Andrews	7678 7881	92 136
Dulong	7288	
Despretz	7912	
Lavoisier	7624	
Favre und Silbermann	8080	96 960

stoff, Favre u. Silbermann (Compt. rend. 1846, **23**, 200) zuerst auf den Gedanken gebracht, dass der Sauerstoff eine Verbindung von Sauerstoff mit Sauerstoff sei, oder, wie man sich jetzt ausdrücken würde, dass das Molekül Sauerstoff aus 2 Atomen bestehe und dass die Trennung des Sauerstoffs vom Sauerstoff mehr Wärme erfordere als die Trennung des Sauerstoffs vom Stickstoff im Stickoxydul. Bekanntlich kam Clausius (Pogg. Ann. 1857, **100**, 369) durch Betrachtungen über Volumverhältnisse der Gase zu dem Schluss, dass auch schon in den einfachen Stoffen mehrere Atome zu einem Molekül verbunden sind. Diese Uebereinstimmung der Schlussfolgerungen aus verschiedenen physikalischen Beobachtungen unter sich und mit den aus rein chemischen Thatsachen ableitbaren Anschauungen der Chemiker über die Constitution der elementaren Moleküle spricht um so mehr für deren Richtigkeit, je verschiedenartiger die Wege sind, auf denen man zu diesem Ergebnisse gelangte. Auch hier weist die Erkenntniss, dass die Physik auf einem besonders für die Chemie wichtigen Gebiete um einen Schritt vorausgeeilt war, darauf hin, wie fruchtbringend eine eingehendere Berücksichtigung der gegenseitigen Ergebnisse sein kann.

1) Favre u. Silbermann, Ann. chim. phys. 1852, (3) **36**, 14.

2) Jahresber. für Chemie f. 1847 u. 1848, 49, 50.

Verbrennungswärme des Wasserstoffs.

Forscher	1 Gewthl. oder 1 Atom
Joule [1]	33 553
Andrews [1]	33 808
Dulong [1]	34 587
Hess	34 792
Grassi [1]	34 666
Favre u. Silbermann [2]	34 462
J. Thomsen [3]	34 180
Berthelot [4]	34 600
C. v. Than [5]	33 863
C. v. Than [5]	33 964
A. Schuller u. V. Wartha [6]	34 126 *)

*) Bezüglich der zu Grunde gelegten Wärmeeinheit siehe S. 224.

Ferner wurde die Verbrennungswärme der Gewichtseinheit Wasserstoff bei constantem Volum, in einem geschlossenen Gefässe, gefunden [7] zu 419,274 Eiscalorien, d. h. es wurden durch dieselbe 419,274 Gewichtstheile Eis geschmolzen. Hieraus berechnet sich die Verbrennungswärme bei constantem Druck zu 427,789 Eiscal. oder 34 163,2 mittlere Wassercalorien (bezogen auf die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 0° und 100° als Einheit).

[1] Jahresber. für Chemie f. 1852, 28.

[2] Ann. chim. phys. (3) **34**, 399; Jahresber. für Chemie f. 1852, 28.

[3] Pogg. Ann. **148**, 375; Jahresber. für Chemie f. 1872, 65.

[4] Compt. rend. 1880, **90**, 1241. Vgl. die Anmerkung [7] von Than.

[5] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, 947, 2141; Jahresber. für Chemie f. 1877, 106.

[6] Ann. Phys. (2) **2**, 359; Jahresber. für Chemie f. 1877, 105.

[7] C. v. Than, Ann. Phys. 1881, (2) **13**, 98, 103. Bezüglich des Versuchsverfahrens siehe Kapitel XX, S. 232. — Bei dieser Gelegenheit macht Than darauf aufmerksam, dass Berthelot im Irrthum sei, wenn Derselbe behauptet, dass bei der Verbrennung des Knallgases kein Unterschied zu machen ist, ob die Verbrennung bei constantem Volum oder bei constantem Drucke stattfindet, da, wie Derselbe sich ausdrückt, das Product sich in beiden Fällen vollständig verflüssigt. Der Unterschied übersteige 2 Proc. der gesammten Verbrennungswärme, welcher auch bei ersten Annäherungen nicht vernachlässigt werden dürfe.

Verbrennungswärme und Bildungswärme des Cyans.

Substanzmenge	Verbrennungswärme
Cyan, CN = 26 Gewthle.	135 000 [1]
„ „ „	132 300 [2]
„ C_2N_2 = 52 Gewthle.	261 290 [3]
„ „ „	262 500 [4]
	Bildungswärme
C (Diamant) + N = CN (Gas) . .	— 38 300 [2]
C_2 (amorph) + N_2 = C_2N_2 „ . .	— 67 370 [3]
C_2 (amorph) + N_2 = C_2N_2 „ . .	— 68 500 [4]
C_2 (Diamant) + N_2 = C_2N_2 „ . .	— 74 500 [4]

Verbrennungswärme des Cyans durch Sauerstoff und durch Stickoxyd und Bildungswärme des Stickoxyds [5].

Vorgang	Verbrennungswärme
$CN + O_2 = CO_2 + N$	+ 130 900
$CN + 2NO = CO_2 + 3N$	+ 174 600
Aus ersterer Angabe die	Bildungswärme
C (Diamant) + N = CN	— 36 900
Aus beiden Angaben die	Bildungswärme
N + O = NO	— 21 800

[1]) Dulong, nach einer Angabe von Berthelot in Compt. rend. 78, 1092; Jahresber. für Chemie f. 1874, 113.

[2]) Berthelot, Compt. rend. 88, 877; Jahresber. für Chemie f. 1879, 115.

[3]) J. Thomsen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, 1392. Zur Berechnung der Bildungswärme wurde die Verbrennungswärme des amorphen Kohlenstoffs nach Favre u. Silbermann (siehe S. 394) zu (C, O_2) = 96 960 angenommen.

[4]) Berthelot, Compt. rend. 1880, 90, 1242, 1245.

[5]) Berthelot, Compt. rend. 1880, 90, 781, 782.

Verbrennungswärme und Bildungswärme des Cyanwasserstoffs.

Substanzmenge	Verbrennungswärme
CHN (Gas) + $2\frac{1}{2}$ O	142 600 [1])
„ „	159 500 [2])
„ „	159 300 [3])
	Bildungswärme
(C [amorph], N, H)	— 28 360 [2])
C (Diamant) + N + H = CNH . .	— 30 200 [3]

Verbrennungswärme und Bildungswärme des Ammoniaks.

Forscher	Substanzmenge	Verbrennungswärme
Berthelot [4])	$NH_3 + \frac{3}{2} O = N + \frac{3}{2} H_2O$	91 300
J. Thomsen [5])	„ „	90 650
	aus letzterem Werth die	Bildungswärme
	(N, H_3)	11 890

Verbrennungswärme des Sumpfgases oder Methans, CH_4.

Forscher	1 Gewthl.	1 Mol.
Dulong	13 185	210 960
Grassi	11 092	177 470
Andrews [6])	13 108	209 730
Favre u. Silbermann [7])	13 063	209 010
Berthelot [8])	—	213 500
J. Thomsen [9])	—	213 530

[1]) Berthelot, Compt. rend. **78**, 1092; Jahresber. für Chemie f. 1874, 114.

[2]) J. Thomsen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, 1392, 1393. Für die Berechnung der Bildungswärmen $(C, O_2) = 96\,960$; $(H_2, O) = 68\,360$.

[3]) Berthelot, Compt. rend. 1880, **91**, 81.

[4]) Compt. rend. **89**, 877; Jahresber. für Chemie f. 1879, 111.

[5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, 498; Jahresber. für Chemie f. 1879, 111.

[6]) Jahresber. für Chemie f. 1847 u. 1848, 48.

[7]) Ann. chim. phys. (3) **34**, 427.

[8]) Compt. rend. 1880, **90**, 1242.

[9]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, 1325.

Verbrennungswärme des Aethylengases, C_2H_4.

Forscher	1 Gewthl.	1 Mol.
Dulong	12 030	336 840
Grassi	8 585	—
Andrews[1])	11 942	334 380
Favre u. Silbermann[2])	11 858	—
J. Thomsen[3])	11 958	334 800
Berthelot[4])	—	334 500 *) 341 400 *)

*) Die erstere Zahl wurde wie die vorhergehenden durch gewöhnliche Verbrennung gefunden, die letzte durch Detonation (siehe S. 226).

Verbrennungswärme von Kohlenwasserstoffen[5]).

Substanz	1 Gewthl.	1 Mol.
Sumpfgas, CH_4	13 063	209 000
Aethylen, C_2H_4	11 858	332 000
Amylen, C_5H_{10}	11 491	804 400
Paramylen, $C_{10}H_{20}$	11 303	1 582 400
Verbindung, $C_{11}H_{22}$	11 262	1 734 350
Ceten, $C_{16}H_{32}$	11 078	2 481 500
Metamylen, $C_{20}H_{40}$	10 928	3 059 840
Citronenöl, $C_{10}H_{16}$	10 959	1 490 420
Terpentinöl, $C_{10}H_{16}$	10 852	1 475 870
Tereben, $C_{10}H_{10}$	10 662	1 450 030

[1]) Jahresber. für Chemie f. 1847 u. 1848, 48.

[2]) Ann. chim. phys. (3) **34**, 428.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, 1325.

[4]) Compt. rend. 1880, **90**, 1243.

[5]) Favre u. Silbermann, Ann. chim. phys. (3) **34**, 427 bis 430, 443, 433, 434; theilweise Jahresber. für Chemie f. 1852, 19.

Verbrennungswärme und Bildungswärme von Kohlenwasserstoffen in Gasform[1]).

Substanz	Formel	Verbrennungs-wärme für 1 Mol.	Bildungswärme C (amorph)	Bildungswärme C (Diamant)
Methan[1])	CH_4	213 530	+ 20 150	—
Methan[2])	CH_4	213 500	+ 21 500	+ 18 500
Aethan[1])	C_2H_6	373 330	+ 25 670	—
Aethan[2])	C_2H_6	389 300	+ 11 700	+ 5 700
Propan[1])	C_3H_8	533 500	+ 30 820	—
Propan[2])	C_3H_8	553 500	+ 13 500	+ 4 500
Aethylen[1])	C_2H_4	334 800	— 4 160	—
Aethylen[2])	C_2H_4	341 400	— 9 400	— 15 400
Propylen[1])	C_3H_6	495 200	+ 760	—
Propylen[2])	C_3H_6	507 300	— 9 300	— 18 300
Acetylen[1])	C_2H_2	310 570	— 48 290	—
Acetylen[2])	C_2H_2	318 100	— 54 400	— 60 400
Acetylen[3])	C_2H_2	321 000	— 58 000	— 64 000
Allylen[2])	C_3H_4	466 500	— 37 500	— 46 500
Diallyl[4])	$(C_3H_5)_2$	904 300	+ 22 700	+ 4 700

Bildungswärme des Diamylens[5]).

$2\,C_5H_{10}$ (flüssig) = $C_{10}H_{20}$ (flüssig) . .	+ 11 800
$2\,C_5H_{10}$ (Gas) = $C_{10}H_{20}$ (Gas) . .	+ 15 400

Die letztere Zahl ist aus der ersteren abgeleitet unter alleiniger Berücksichtigung der verschiedenen Verdampfungswärmen von 1 Mol. Amylen, $2\,C_5H_{10} = 2.(-5250) = -10\,500$ cal, und von Diamylen, $C_{10}H_{20} = -6910$ cal. Es ist nämlich

$$+ 11\,800 + 10\,500 - 6910 = 15\,390 \text{ cal.}$$

[1]) J. Thomsen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, 1325, 1326.
[2]) Berthelot, Compt. rend. 1880, **90**, 1242 bis 1245; **91**, 738.
[3]) Berthelot, Compt. rend. **82**, 27, 28; Jahresber. für Chemie f. 1876, 91.
[4]) Berthelot und Ogier, Compt. rend. 1881, **92**, 770.
[5]) Compt. rend. **89**, 119; Jahresber. für Chemie f. 1879, 116.

Bildungswärme [1])
des Aethylens aus Acetylen und Wasserstoff,
des Aethans aus Aethylen und Wasserstoff.

Verbrennungswärme des Acetylens, C_2H_2	318 100
„ „ Wasserstoffs, H_2	69 200
Summe . . .	387 300
Verbrennungswärme des Aethylens, C_2H_4	341 400
Unterschied . . .	45 900

Daher hat man die Bildungswärme:

$$C_2H_2 + H_2 = C_2H_4 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad + 45\,900.$$

Verbrennungswärme des Aethylens, C_2H_4	341 400
„ „ Wasserstoffs, H_2	69 200
Summe . . .	410 600
Verbrennungswärme des Aethans, C_2H_6	389 300
Unterschied . . .	21 300

Daher hat man die Bildungswärme:

$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad + 21\,300.$$

Und ferner aus beiden die weitere Bildungswärme:

$$C_2H_2 + 2\,H_2 = C_2H_6 = 45\,900 + 21\,300 = 67\,200.$$

Verbrennungswärme des Heptans und des Hexahydrotoluols [2]).

Vorgang	Wärmeentwickelung
C_7H_{16} (flüssig) $+ 22\,O = 7\,CO_2 + 8\,H_2O$ (flüssig) . . .	+ 1 137 450
C_7H_{14} (flüssig) $+ 21\,O = 7\,CO_2 + 7\,H_2O$ (flüssig) . . .	+ 1 095 030

[1]) Für die Berechnung sind die Versuchswerthe von Berthelot (siehe S. 396, 399, 400) und zwar die neueren zu Grunde gelegt. Dieses Berechnungsverfahren der Wärmeentwickelung bei der Addition von Wasserstoff lässt sich selbstverständlich auch auf andere Verbindungen anwenden.

[2]) W. Louguinine, Compt. rend. 1881, **93**, 275.

Verbrennungswärme und Bildungswärme des Dipropargylgases[1]).

Substanzmenge	Verbrennungswärme	Bildungswärme	
		C (amorph)	C (Diamant)
C_6H_6 = 78 Gewthle.	853 600	— 64 800	— 82 800

Verbrennungswärme und Bildungswärme des Benzolgases[2]).

Substanzmenge	Verbrennungswärme	Bildungswärme	
		C (amorph)	C (Diamant)
C_6H_6 = 78 Gewthle.	805 800 [2])	— 18 960	—
„ „	783 200 [3])	+ 5 800 [3])	— 12 200 [3])
	des flüssigen Benzols =	+ 13 000 [3])	— 5 000

Verbrennungswärme und Bildungswärme des Diazobenzolnitrats[4]).

Vorgang	Verbrennungswärme
$C_6H_4N_2, NO_3H + 11\frac{1}{2}O = 6CO_2 + \frac{5}{2}H_2O + 3N$.	+ 782 900
Hiernach ergiebt sich die	Bildungswärme
C_6 (Diamant) $+ H_5 + N_3 + O_3 = C_6H_4N_2, NO_3H$. .	— 47 400
$C_6 + H_4 + N_2 + NO_3H$ (flüssig) $= C_6H_4N_2, NO_3H$ (kryst.)	— 89 000

1) Berthelot und Ogier, Compt. rend. 1880, 91, 786.
2) J. Thomsen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, 1806. Es wurde mit Benzoldampf gesättigte atmosphärische Luft verbrannt.
3) Berthelot und Ogier, Compt. rend. 1880, 91, 785.
4) Berthelot und Vieille, Compt. rend. 1881, 92, 1076.

Verbrennungswärme und Bildungswärme des Kohlenoxyds.

Forscher	Substanzmenge	Verbrennungswärme
Favre u. Silbermann [1]	(C O, O)	67 280
Andrews [2]	"	68 070
Berthelot [3]	"	68 200
Berthelot [4]	"	68 500
Berthelot [5]	"	68 300
J. Thomsen [6]	"	68 370
	aus dem letzten Werthe die	Bildungswärme
	(C amorph, O)	28 590

Verbrennungswärme des Kohlenoxyds durch Sauerstoff und durch Stickoxydul und Bildungswärme des Stickoxyduls [7].

Vorgang	Verbrennungswärme
$CO + O = CO_2$	+ 68 280
$CO + N_2O = CO_2 + N_2$	+ 88 800
Hiernach die	Bildungswärme
$N_2 + O = N_2O$	— 20 600

Verbrennungswärme von Gasen [8].

Gas	von 1 Gewthl.	von 1 l
Wasserstoff	33 808	3 036
Kohlenoxyd	2 431	3 057
Sumpfgas	13 108	9 421
Oelbildendes Gas . .	11 942	15 016

1) Ann. chim. phys. 1852, (3) **34**, 408; Jahresber. für Chemie f. 1852, 19.
2) Jahresber. für Chemie f. 1847 u. 1848, 48.
3) Ann. chim. phys. (5) **5**, 316.
4) Ann. chim. phys. (5) **13**, 13.
5) Compt. rend. 1880, **90**, 1241.
6) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, 1329. Für die Berechnung der Bildungswärme: $(C, O_2) = 96\,960$.
7) Berthelot, Compt. rend. 1880, **90**, 782, 783.
8) Andrews, Jahresber. für Chemie f. 1847 u. 1848, 48. Bildete sich bei der Verbrennung Wasser, so wurde die aus der Verdichtung des Dampfes entspringende Wärme in Abzug gebracht.

Verbrennungswärme von fetten Säuren [1]).

Substanz	Formel	1 Gewthl.	1 Molekül
Ameisensäure	CH_2O_2	2091	96 190
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	3505,2	210 300
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	5647,0	496 940
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	6439,0	656 780
Capronsäure [2])	$C_6H_{12}O_2$ (flüssig)	7157,0	830 210
Aethalsäure, Palmitinsäure .	$C_{16}H_{32}O_2$	9316,5	2 384 900
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	9716,5	2 759 350

Verbrennungswärme der Ameisensäure und Oxalsäure [3]).

Substanz	Vorgang	Wärmeentwickelung
Ameisensäure	CH_2O_2 (Gas) + O (Gas) = CO_2 (Gas) + H_2O (Gas)	65 900
„	CH_2O_2 (kryst.) + O (Gas) = CO_2 (Gas) + H_2O (kryst.)	69 000
„	CH_2O_2 (verd.) + O (Gas) = CO_2 (gel.) + H_2O (flüssig)	75 500
Oxalsäure	$C_2H_2O_4$ (kryst.) + O = 2 CO_2 (Gas) + H_2O (flüss.)	60 200
„	$C_2H_2O_4$ (gel.) + O = 2 CO_2 (Gas) + H_2O	62 500
„	$C_2H_2O_4$ (gel.) + O = 2 CO_2 (gel.) + H_2O	73 700

Verbrennungswärme von Alkoholen [4]).

Substanz	Formel	1 Gewthl.	1 Mol.
Methylalkohol	CH_4O	5307,1	169 830
Aethylalkohol	C_2H_6O	7183,6	330 450
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	8958,6	788 350
Aethal, Cetylalkohol (flüssig) .	$C_{16}H_{34}O$	10629,2	2 572 220

[1]) Favre und Silbermann, Ann. chim. phys. (3) **34**, 438, 439; Jahresber. für Chemie f. 1852, 21.

[2]) W. Louguinine, Compt. rend. 1881, **92**, 525.

[3]) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **5**, 315, 305; Jahresber. für Chemie f. 1875, 87.

[4]) Favre u. Silbermann, Ann. chim. phys. (3) **34**, 434 bis 436; Jahresber. für Chemie f. 1852, 20.

Verbrennungswärme flüssiger Alkohole[1]).

Substanz	Formel	1 Gewthl.	1 Mol.
Propylalkohol, normaler .	$CH_3CH_2CH_2OH$	8002,81	480 313
Isopropylalkohol, secundärer,	$(CH_3)_2CHOH$	7970,89	478 254
Isobutylalkohol, aus Gährung, primär, aber nicht normal,	$(CH_3)_2CHCH_2OH$	8604,14	636 706
Trimethylcarbinol . . .	$(CH_3)_3COH$ (fest)	8551,6	632 820
Amylalkohol, aus Gährung	$C_5H_{12}O$ *)	9021,86	793 623
Dimethyläthylcarbinol .	$(CH_3)_2C_2H_5COH$	8960,72	788 543
Allylalkohol, primärer . .	CH_2CHCH_2OH	7631,9	442 650
Allyldimethylcarbinol .	$(C_3H_5)(CH_3)_2COH$	9140,31	914 031
Allyldipropylcarbinol .	$(C_3H_5)(C_3H_7)_2COH$	9935,44	1 544 993
Menthol	$C_{10}H_{20}O$ (fest)	9674,1	1 509 160
Aethylvinylcarbinol . .	$C_2H_5C_2H_3CHOH$	8758,3	753 214
Caprylalkohol Siedep. 179,5°,	$C_8H_{18}O$	9708,53	1 262 100
Diallylmethylcarbinol .	$(C_3H_5)_2(CH_3)COH$	9535,15	1 201 429

*) Eine Mischung verschiedener primärer Alkohole, des inactiven Isobutylcarbinols, $(CH_3)_2CHCH_2OH$, des activen Methyläthylcarbincarbinols, $(CH_3)(C_2H_5)CHCH_2OH$, und vielleicht des normalen Amylalkohols.

Von den vorstehenden Alkoholen zeigen die isomeren nur einen geringfügigen Unterschied ihrer Verbrennungswärmen. Dagegen ist die Verbrennungswärme 442 650 des Allylalkohols um mehr als 4 Procent grösser als die Verbrennungswärme 424 000 (siehe S. 408) des damit isomeren Acetons, welches aber eine ganz verschiedene Structur besitzt. Ebenso ist die Verbrennungswärme von 2 Molekülen Allylalkohol (2.442 650 = 885 300) bedeutend verschieden von derjenigen der Capronsäure (830 210 nach S. 404). Ferner übertrifft die Verbrennungswärme des Aethylvinylcarbinols (753 214) beträchtlich diejenige des damit isomeren Valeraldehyds (242 157 nach S. 408).

[1]) W. Louguinine, Compt. rend. 1880, **90**, 1279; **91**, 297, 298; 1881, **92**, 455, 456, 457, 526, 527.

Verbrennungswärme von Glycolen[1]).

Name	Formel	Vorgang	Verbrennungswärme
Aethylenglycol	CH_2OH — CH_2OH	$C_2H_6O_2$ (flüssig) + 5 O (Gas) = 2 CO_2 (Gas) + 3 H_2O (flüssig)	+ 283 293
Propylenglycol, normaler	CH_2OH — CH_2 — CH_2OH	$C_3H_8O_2$ (flüssig) + 8 O (Gas) = 3 CO_2 (Gas) + 4 H_2O (flüssig)	+ 431 171
Isopropylenglycol	CH_2OH — $CHOH$ — CH_3	$C_3H_8O_2$ (flüssig) + 8 O (Gas) = 3 CO_2 (Gas) + 4 H_2O (flüssig)	+ 436 240
Pinakon	tertiäres Glycol	$C_6H_{14}O_2$ (fest) + 17 O (Gas) = 6 CO_2 (Gas) + 7 H_2O (flüssig)	+ 897 700

Der normale Propylenglycol vom Siedepunkt 210° bis 213° und der isomere Isopropylenglycol vom Siedepunkt 189° bis 191° zeigen ebenfalls einen nur geringfügigen Unterschied ihrer Verbrennungswärmen.

[1]) W. Louguinine, Compt. rend. 1880, **90**, 368; **91**, 299; 1881, **92**, 527.

Verbrennungswärme des Glycerins [1]).

Vorgang	Verbrennungswärme
$C_3H_8O_3$ (flüssig) + 7 O (Gas) = 4 H_2O (flüssig) + 3 CO_2 (Gas)	+ 392 455

Verbrennungswärme und Bildungswärme des Glycerins [2]).

Substanzmenge	Verbrennungswärme	Bildungswärme
Glycerin, 1 Gewthl. . .	5133	— 1364

Verbrennungswärme des Phenols [3]).

Substanz	Formel	1 Gewthl.	1 Molekül
Phenol	C_6H_6O	7842	737 150

Verbrennungswärme und Bildungswärme des Aldehyds.

Vorgang	Verbrennungswärme [4])
C_2H_4O (flüssig) + O_5 = 2 CO_2 + 2 H_2O (flüssig) . .	+ 280 000
C_2H_4O (Gas) + O_5 = 2 CO_2 + 2 H_2O (Gas)	+ 266 000
	Bildungswärme
C_2 (Diamant) + H_4 + O = C_2H_4O (flüssig)	+ 46 000
„ „ = C_2H_4O (Gas)	+ 40 000
	Verbrennungswärme [5])
C_2H_4O (Gas) .	+ 275 500
	Bildungswärme
C_2 (Diamant) + H_4 + O = C_2H_4O (Gas)	+ 50 500
„ „ = C_2H_4O (flüssig)	+ 56 500
„ „ = C_2H_4O (gelöst)	+ 60 100

[1]) W. Louguinine, Compt. rend. 1880, 90, 367.

[2]) W. Ramsay, Chem. Soc. Journ. 1879, 35, 702.

[3]) Favre und Silbermann, Ann. chim. phys. (3) 34, 443; Jahresber. für Chemie f. 1852, 22.

[4]) Berthelot, indirect bestimmt, Ann. chim. phys. (5) 9, 179; Compt. rend. 82, 122.

[5]) Berthelot und Ogier, direct bestimmt, Compt. rend. 1881, 92, 773.

Verbrennungswärme und Bildungswärme der Propylaldehyde[1]).

Substanz	Formel	Verbrennungswärme
Aceton, Isopropylaldehyd	C_3H_6O	+ 424 000
		Bildungswärme
„	C_3 (Diamant) + H_6 + O = C_3H_6O (flüssig)	+ 65 000
„	Propylen C_3H_6 (Gas) + O = C_3H_6O (flüssig)	+ 68 500
		Verbrennungswärme
Orthopropylaldehyd . .	C_3H_6O	+ 420 000 indirect bestimmt
		Bildungswärme
„	C_3 (Diamant) + H_6 + O = C_3H_6O (flüssig)	+ 69 000
„	Propylen C_3H_6 (Gas) + O = C_3H_6O (flüssig)	+ 72 500

Verbrennungswärme des Valeraldehyds[2]).

Formel	Vorgang	1 Gewthl.	1 Molekül
$(CH_3)_2CHCH_2COH$	$C_5H_{10}O$ (flüssig) + 14 O = $5CO_2 + 5H_2O$ (flüssig)	8620,22	742 157

Oxydationswärme des Orthopropylalkohols zu Orthopropylaldehyd.

Umsetzungsgleichung: $C_3H_8O + O = C_3H_6O + H_2O$.	
Nach S. 405 Verbrennungswärme von C_3H_8O	480 313
„ „ O	0
Summe . .	480 313
Nach S. 408 Verbrennungswärme von C_3H_6O	420 000
„ „ H_2O	0
Summe . .	420 000

Daher hat man die Bildungswärme des Orthopropylaldehyds aus dem Orthopropylalkohol:

$C_3H_8O + O = C_3H_6O + H_2O$ + 480 313 — 420 000 = + 60 313.

[1]) Berthelot, Compt. rend. 83, 414; Jahresber. für Chemie f. 1876, 98, 99.
[2]) W. Louguinine, Compt. rend. 1881, 92, 457.

Das vorgegebene Beispiel soll zugleich lehren, wie die gegebenen Verbrennungswärmen es gestatten, nicht nur die Bildungswärmen aus den Elementen, sondern auch zahlreiche Umsetzungswärmen zu berechnen, wenn die chemische Gleichung für die Umsetzung ausser Körpern von bekannter Verbrennungswärme auch noch unverbrennliche Körper enthält, wie Sauerstoff, Wasser, Stickstoff, Chlorwasserstoff, Jod u. s. w.

Auf diese Art sind z. B. auch die auf S. 410 aufgeführten Bildungswärmen, beziehungsweise Umsetzungswärmen bestimmt worden, welche den Aether anlangen, sowie der grösste Theil der auf S. 414 verzeichneten, welche andere Aethyl- und Methylverbindungen betreffen.

Verbrennungswärme des flüssigen Oenanthols[1]).

Vorgang	1 Mol.	1 Gewthl.
$C_7H_{14}O$ (flüssig) + 20 O (Gas) = 7 CO_2 (Gas) + 7 H_2O (flüssig)	1 062 596	9321,02

Verbrennungswärme und Bildungswärme des Furfurols und Pyrrols[2]).

Substanzmenge	Verbrennungswärme	Bildungswärme
Furfurol, 1 g	111	5985
Pyrrol, 1 g	4345	4056

1) W. Louguinine, Compt. rend. 1880, **90**, 1282.
2) W. Ramsay, Chem. Soc. Journ. 1879, **35**, 701, 702.

Verbrennungswärme von Aethern[1]).

Substanz	Formel	1 Gewthl.	1 Molekül
Aether	$C_4H_{10}O$	9 027,6	668 050
Amyläther	$C_{10}H_{22}O$	10 188,0	
Ameisenholzäther	$C_2H_4O_2$	4 197,4	251 820
Essigholzäther	$C_3H_6O_2$	5 342,0	395 300
Ameisenäther	$C_3H_6O_2$	5 278,8	390 650
Essigäther	$C_4H_8O_2$	6 292,7	553 760
Butterholzäther	$C_5H_{10}O_2$	6 798,5	693 450
Butteräther	$C_6H_{12}O_2$	7 090,9	822 550
Valerianholzäther	$C_6H_{12}O_2$	7 375,6	855 610
Valerianäther	$C_7H_{14}O_2$	7 834,9	1 018 550
Essigamyläther	$C_7H_{14}O_2$	7 971,2	1 036 230
Valerianamyläther	$C_{10}H_{20}O_2$	8 543,6	1 469 570
Aethalsaures Ceten, Walrath	$C_{32}H_{64}O_2$	10 342,2	4 964 160

Verbrennungswärme und Bildungswärme des Methyläthers[2]).

Substanzmenge	Verbrennungswärme	Bildungswärme	
		C amorph	C Diamant
C_2H_6O	344 200	+ 56 800	+ 50 800

Bildungswärmen des Aethers[3]).

aus Alkohol:	
$2\,C_2H_6O$ (rein, flüssig) $= C_2H_4(C_2H_6O)$ (flüssig) $+ H_2O$ (flüssig)	— 300 cal
$2\,C_2H_6O$ (gelöst) $= C_2H_4(C_2H_6O)$ (gelöst) $+ H_2O$ (gelöst)	+ 500
$2\,C_2H_6O$ (Gas) $= C_2H_4(C_2H_6O)$ (Gas) $+ H_2O$ (Gas)	+ 3 000
aus Aethylen:	
$2\,C_2H_4 + H_2O$ (flüssig) $= C_2H_4(C_2H_6O)$ (flüssig)	+ 33 000
$2\,C_2H_4 + H_2O$ (Gas) $= C_2H_4(C_2H_6O)$ (Gas)	+ 36 500
$C_2H_4 + C_2H_6O$ (flüssig) $= C_2H_4(C_2H_6O)$ (flüssig)	+ 16 100
$C_2H_4 + C_2H_6O$ (Gas) $= C_2H_4(C_2H_6O)$ (Gas)	+ 19 400

[1]) Favre u. Silbermann, Ann. chim. phys. (3) **34**, 433, 441; Jahresber. für Chemie f. 1852, 20, 21.

[2]) Berthelot, Compt. rend. 1880, **90**, 1243, 1245.

[3]) Berthelot, Compt. rend. **82**, 296; Jahresber. für Chemie f. 1876, 96.

Verbrennungswärme und Bildungswärme des Methylals, Methylendimethyläthers [1]).

Vorgang	Verbrennungswärme
$C_3H_8O_2$ (Gas) .	440 700
$C_3H_8O_2$ (flüssig)	433 900
	Bildungswärme
C_3 (Diamant) $+ H_8 + O_2 = C_3H_8O_2$ (Gas)	117 300
„ $= C_3H_8O_2$ (flüssig)	124 100

Verbrennungswärme und Bildungswärme des Methyl- und des Aethyläthers der Ameisensäure [2]).

Substanzmenge oder Vorgang	Verbrennungswärme
$CH(CH_3)O_2 = 60$ Gewthle.	+ 238 700
$CH(C_2H_5)O_2 = 74$ „	+ 388 000
Hiernach ergiebt sich die	Bildungswärme
$C_2 + H_4 + O_2 = CH(CH_3)O_2$ (flüssig)	+ 94 200
„ (Gas)	+ 87 300
„ (gelöst)	+ 95 300
$C_3 + H_6 + O_2 = CH(C_2H_5)O_2$ (flüssig)	+ 70 500
„ (Gas)	+ 60 700
„ (gelöst)	+ 73 000
Ferner leitet man ab	
$CH_2O_2 + CH_4O = CH(CH_3)O_2 + H_2O$ (alle Körper gasförmig)	— 4 500
„ („ „ flüssig) . .	— 8 200
„ („ „ gelöst) . .	— 7 400
$CH_2O_2 + C_2H_6O = CH(C_2H_5)O_2 + H_2O$ („ „ gasförmig)	— 11 100
„ („ „ flüssig) . .	— 13 900
„ („ „ gelöst) . .	— 13 500

1) Berthelot und Ogier, Compt. rend. 1881, 92, 774.
2) Ogier, Compt. rend. 1881, 92, 671, 674.

Verbrennungswärme des Acetylessigsäureäthers[1]).

Formel	1 Gewthl.	1 Mol.
CH_2COCH / $COOC_2H_5$ (flüssig)	5797,3	753 649

Verbrennungswärme und Bildungswärme von Haloïdverbindungen des Methyls und Aethyls[2]).

Substanz	Vorgang	Verbrennungswärme
Methylchlorid	CH_3Cl (Gas) + O_3 = CO_2 + HCl (Gas) + H_2O (flüssig) . . .	+ 156 500
Methylbromid	CH_3Br (Gas) + $^7/_2 O$ = CO_2 + $^3/_2 H_2O$ + Br (Gas)	+ 180 400
Methyljodid .	CH_3J (Gas) + $^7/_2 O$ = CO_2 + $^3/_2 H_2O$ + J (Gas)	+ 183 300
Aethylchorid	C_2H_5Cl (Gas) + O_6 = $2CO_2$ + $2H_2O$ (flüssig) + HCl (Gas) .	+ 309 500
Aethylbromid	C_2H_5Br (Gas) + $^{13}/_2 O$ = $2CO_2$ + $^5/_2 H_2O$ (flüssig) + Br (Gas)	+ 329 500
	Hiernach berechnet sich die	Bildungswärme
Methylchlorid	C (Diamant) + H_3 + Cl = CH_3Cl (Gas)	+ 28 500
Methylbromid	C (Diamant) + H_3 + Br (Gas) = CH_3Br (Gas)	+ 17 100
Methyljodid .	C (Diamant) + H_3 + J (Gas) = CH_3J (Gas)	+ 14 200
	C (Diamant) + H_3 + J (fest) = CH_3J (flüssig)	+ 15 000
Aethylchlorid	C_2 (Diamant) + H_5 + Cl = C_2H_5Cl (Gas)	+ 38 500
	C_2 (Diamant) + H_5 + Cl = C_2H_5Cl (flüssig)	+ 45 000
	C_2H_4 (Gas) + HCl (Gas) = C_2H_5Cl (Gas)	+ 31 900
Aethylbromid	C_2 (Diamant) + H_5 + Br (Gas) = C_2H_5Br (Gas)	+ 31 000
	C_2 (Diamant) + H_5 + Br (flüssig) = C_2H_5Br (flüssig)	+ 33 700
Aethyljodid *)	C_2 (Diamant) + H_5 + J (Gas) = C_2H_5J (Gas)	+ 22 800
	C_2 (Diamant) + H_5 + J (fest) = C_2H_5J (flüssig)	+ 23 900

*) Die Verbrennungswärme des Aethyljodids konnte wegen zu geringer Dampfspannung nicht bestimmt werden. Daher wurde die Bildungswärme abgeleitet aus der beobachteten Substitution:

C_2H_5J (flüssig) + Br (flüssig) = C_2H_5Br (flüssig) + J (fest) . . . + 9760.

1) W. Louguinine, Compt. rend. 1880, **91**, 329.
2) Berthelot, Compt. rend. 1880, **91**, 703 bis 706, 455.

Zusammenstellung der Element-Bildungswärmen von Methyl- und Aethylverbindungen [1]).

Verbindung	Elemente	Formel	als Gas	flüssig
Methan	C (Diamant) + H_4	CH_4	+ 18 500	—
Aethan	2 (C + H_3)	$(CH_3)_2$	+ 5 700	—
Aethylen	2 (C + H_2)	$(CH_2)_2$	— 15 400	—
Acetylen	2 (C + H)	$(CH)_2$	— 61 000	—
Methylchlorid	C + H_3 + Cl	CH_3Cl	+ 28 500	—
Methylbromid	C + H_3 + Br (Gas)	CH_3Br	+ 17 100	—
Methyljodid	C + H_3 + J (Gas)	CH_3J	+ 14 200	+ 20 700
	C + H_3 + J (fest)	CH_3J	—	+ 15 300
Methyläther	C_2 + H_6 + O	C_2H_6O	+ 50 800	—
Methylalkohol [2])	C + H_4 + O	CH_4O	+ 53 600	+ 62 000
Aethylchlorid	C_2 + H_5 + Cl	C_2H_5Cl	+ 38 500	—
Aethylbromid	C_2 + H_5 + Br (Gas)	C_2H_5Br	+ 31 000	+ 37 000
	C_2 + H_5 + Br (flüssig)	C_2H_5Br	—	+ 33 700
Aethyljodid	C_2 + H_5 + J (Gas)	C_2H_5J	+ 22 800	+ 29 300
	C_2 + H_5 + J (fest)	C_2H_5J	—	+ 24 900
Aethyläther	C_4 + H_{10} + O	$C_4H_{10}O$	+ 65 200	+ 72 000
Aethylalkohol	C_2 + H_6 + O	C_2H_6O	+ 60 700	+ 70 500

[1]) Berthelot, Compt. rend. 1880, **91**, 738. [2]) Nach Favre u. Silbermann, siehe S. 404.

Sonstige Bildungswärmen von Methyl- und Aethylverbindungen und von Amylverbindungen[1]).

$C_2H_6 + Cl_2 = C_2H_5Cl$ (Gas) $+ HCl$... + 54 800	$H_2 + Cl_2 = 2HCl$... + 44 000
$C_2H_6 + Br_2 = C_2H_5Br$ (Gas) $+ HBr$... + 38 800	$H_2 + Br_2 = 2HBr$... + 27 000
$C_2H_6 + J_2 = C_2H_5J$ (Gas) $+ HJ$... + 16 300	$H_2 + J_2 = 2HJ$... — 1 600
$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$ + 22 000	
$CH_4 + Br_2 = CH_3Br + HBr$ + 12 100	
$CH_4 + J_2 = CH_3J + HJ$ — 5 100	

$C_2H_4 + HCl = C_2H_5Cl$ (Gas) ... + 31 900	C_2H_5Cl (flüssig) ... + 38 300
$C_2H_4 + HBr = C_2H_5Br$ (Gas) ... + 32 900	C_2H_5Br (flüssig) ... + 39 500
$C_2H_4 + HJ = C_2H_5J$ (Gas) ... + 39 000	C_2H_5J (flüssig) ... + 46 500
$C_5H_{10} + HCl = C_5H_{11}Cl$ (Gas) ... + 16 900	
$C_5H_{10} + HBr = C_5H_{11}Br$ (Gas) ... + 13 200	
$C_5H_{10} + HJ = C_5H_{11}J$ (Gas) ... + 10 600	

CH_4O (Gas) $+ HCl = CH_3Cl$ (Gas) $+ H_2O$ (Gas)	...	+ 11 900
„ $+ HBr = CH_3Br$ (Gas) + „	...	+ 9 000
„ $+ HJ = CH_3J$ (Gas) + „	...	+ 19 500
C_2H_6O (Gas) $+ HCl = C_2H_5Cl$ (Gas) $+ H_2O$ (Gas)	...	+ 14 800
„ $+ HBr = C_2H_5Br$ (Gas) + „	...	+ 15 800
„ $+ HJ = C_2H_5J$ (Gas) + „	...	+ 21 100

Verbrennungswärme und Bildungswärme des Methylenchlorids und Aethylidenchlorids[2]).

Vorgang	Verbrennungswärme
CH_2Cl_2 (Gas) $+ O_2 +$ Wasser $= CO_2 + 2HCl$ (verd.)	+ 141 700
CH_2Cl_2 (Gas) $+ O_2 = CO_2 + 2HCl$ (Gas)	+ 106 800
$C_2H_4Cl_2$ (Gas) $+ O_5 +$ Wasser $= 2CO_2$ (Gas) $+ 2HCl$ (gelöst) $+ H_2O$	+ 302 000
$C_2H_4Cl_2$ (Gas) $+ O_5 = 2CO_2 + H_2O$ (flüssig) $+ 2HCl$ (Gas)	+ 267 100
	Bildungswärme
C (Diamant) $+ H_2 + Cl_2 = CH_2Cl_2$ (Gas)	+ 31 200
„ $= CH_2Cl_2$ (flüssig)	+ 37 600
C (Diamant) $+ 2HCl = CH_2Cl_2$ (Gas)	— 12 800
C_2 (Diamant) $+ H_4 + Cl_2 = C_2H_4Cl_2$ (Gas)	+ 33 900
„ $= C_2H_4Cl_2$ (flüssig)	+ 40 500
$C_2H_2 + 2HCl = C_2H_4Cl_2$ (Gas)	+ 58 000

[1]) Berthelot, Compt. rend. 1880, **91**, 741 bis 743.

[2]) Berthelot und Ogier, Compt. rend. 1881, **92**, 771, 772.

Vergleichung von Substitutionswärmen für den Gaszustand [1]).

Vorgang	Wärmeentwickelung
$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$	$+32\,000$
$CH_3Cl + Cl_2 = CH_2Cl_2 + HCl$	$+24\,000$
$C_2H_6 + Cl_2 = C_2H_5Cl + HCl$	$+54\,000$
$C_2H_5Cl + Cl_2 = C_2H_4Cl_2 + HCl$	$+17\,400$
$C_2H_4O + Cl_2 = C_2H_3ClO + HCl$	$+39\,400$
$CNH + Cl_2 = CNCl + HCl$	$+15\,800$

Verbrennungswärme des Aethylamins und Trimethylamins [2]).

Substanz in Gasform	Formel	Verbrennungswärme
Aethylamin	C_2H_7N	409 700
Trimethylamin	C_3H_9N	592 000

Vorstehende Verbrennungswärmen gestatten unter Beihilfe anderer schon bekannter die Berechnung folgender

Bildungswärmen des Aethylamins.

aus den Elementen: C_2 (Diamant) $+ H_7 + N = C_2H_7N$ (Gas) . .	$+19\,800$
aus Ammoniak: $C_2 + H_4 + NH_3 = C_2H_7N$ (Gas)	$+\ 7\,600$
aus Aethylen: $C_2H_4 + NH_3 = C_2H_7N$ (Gas)	$+23\,000$
aus Alkohol: $C_2H_4H_2O$ (Gas) $+ NH_3$ (Gas) $= C_2H_7N$ (Gas) $+ H_2O$ (Gas)	$+\ 6\,100$

Bildungswärmen des Trimethylamins.

aus den Elementen: C_3 (Diamant) $+ H_9 + N = C_3H_9N$ (Gas) . .	$-\ 9\,500$
aus Ammoniak: $C_3 + H_6 + NH_3 = C_3H_9N$	$+\ 2\,700$
aus Methylalkohol: $3\,CH_2H_2O$ (Gas) $+ NH_3 = (CH_2)_3NH_3 + 3\,H_2O$ (Gas)	$-21\,900$

[1]) Berthelot und Ogier, Compt. rend. 1881, 92, 772, 773.
[2]) Berthelot, Compt. rend. 1880, 91, 140, 141.

Verbrennungswärme und Bildungswärme organischer Basen [1]).

Base	Verbrennungswärme von 1 Gewthl.	Bildungswärme von 1 Gewthl.
Anilin	5854	2747
Toluidin	7714	1281
Pyridin	956	7117
Picolin	536	2848
Lutidin	1811	7184
Dipicolin	517	8084

Verbrennungswärme verschiedener organischer Verbindungen [2]).

Verbindung	Formel	Molekulargewicht	Verbrennungsw. von 1 Gewthl.	Verbrennungsw. von 1 Mol.	Bildungswärme
Dextroseanhydrid . .	$C_6H_{12}O_6$	180	3939	709 000	+ 269 000
Dextrosehydrat . . .	$C_6H_{12}O_6, H_2O$	198	3567	701 000	+ 346 000
Lactoseanhydrid . . .	$C_6H_{12}O_6$	180	3894	701 000	+ 277 000
Rohrzucker	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	4173	1 427 000	+ 460 000
Maltoseanhydrid . . .	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	4163	1 424 000	+ 476 000
Maltosehydrat	$C_{12}H_{22}O_{11}, H_2O$	360	3932	1 416 000	+ 540 000
Milchzuckeranhydrid .	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	4162	1 423 000	+ 464 000
Milchzuckerhydrat . .	$C_{12}H_{22}O_{11}, H_2O$	360	3945	1 420 000	+ 536 000
Stärke	$C_6H_{10}O_5$	162	4479	726 000	+ 183 000
Erythrodextrin . . .	$C_6H_{10}O_5$	162	4325	701 000(?)	+ 208 000(?)
Inulin	$C_6H_{10}O_5$	162	4398	712 000	+ 197 000
Cellulose	$C_6H_{10}O_5$	162	4452	721 000	+ 188 000

[1]) W. Ramsay, Chem. Soc. Journ. 1879, **35**, 696, 699 bis 701.

[2]) C. v. Rechenberg, Journ. prakt. Chem. 1880, **22**, 1 bis 45, 223 bis 250. Für die Berechnung der Bildungswärme wurden gesetzt C (Diamant) + O_2 = CO_2 . . . + 94 000 und H_2 + O = H_2O . . . + 69 000. Die Substanzen wurden mit chlorsaurem Kali verbrannt in dem von Stohmann verbesserten Frankland'schen Apparate (s. S. 226).

Verbindung	Formel	Molekulargewicht	Verbrennungsw. von 1 Gewthl.	Verbrennungsw. von 1 Mol.	Bildungswärme
Metarabinsäure . . .	$C_6H_{10}O_5$	162	4464	723 000	+ 186 000
Mannit	$C_6H_{14}O_6$	182	4175	760 000	+ 287 000
Dulcit	$C_6H_{14}O_6$	182	4135	753 000	+ 294 000
Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$	228	9540	2 175 000	+ 107 000
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	284	9886	2 808 000	+ 126 000
Oxalsäure	$C_2H_2O_4$	90	659	59 000	+ 198 000
Malonsäure	$C_3H_4O_4$	104	1992	207 000	+ 213 000
Bernsteinsäure . . .	$C_4H_6O_4$	118	2996	354 000	+ 229 000
Weinsäure	$C_4H_6O_6$	134	1408	211 000	+ 372 000
Citronensäure	$C_6H_8O_7$	148	2531	486 000	+ 354 000
Phenol	C_6H_6O	94	7908	743 000	+ 28 000
Benzoësäure	$C_7H_6O_2$	122	6650	811 000	+ 54 000
Phenylessigsäure . .	$C_8H_8O_2$	136	7127	969 000	+ 59 000
Phtalsäure	$C_8H_6O_4$	166	4855	806 000	+ 153 000
Salicylsäure	$C_7H_6O_3$	138	5503	759 000	+ 106 000
Metaoxybenzoësäure .	$C_7H_6O_3$	138	5464	754 000	+ 111 000
Paraoxybenzoësäure .	$C_7H_6O_3$	138	5448	752 000	+ 113 000
Naphtalin	$C_{10}H_8$	128	9831	1 258 000	— 42 000
Anthracen	$C_{14}H_{10}$	178	9977	1 776 000	— 115 000
Anthrachinon	$C_{14}H_8O_2$	208	7198	1 424 000(?)	+ 168 000(?)

Aus den vorstehenden Verbrennungswärmen berechnen sich folgende Umsetzungswärmen beziehungsweise Bildungswärmen:

1. Einwirkung der Diastase auf Stärke unter 65°:

$$\underset{\text{Stärke}}{2\,C_6H_{10}O_5} + H_2O = \underset{\text{Maltose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad + 28\,000$$

2. Einwirkung verdünnter Säuren auf Stärke:

$$\underset{\text{Stärke}}{C_6H_{10}O_5} + H_2O = \underset{\text{Dextrose}}{C_6H_{12}O_6} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad + 17\,000$$

3. Einwirkung verdünnter Säuren oder des Invertins auf Rohrzucker:

$$\underset{\text{Rohrzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Dextrose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Lävulose}}{C_6H_{12}O_6} \quad . \; . \; . \quad + 9000$$

4. Einwirkung verdünnter Säuren auf Milchzucker:

$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$. + 13 000
Milchzucker Dextrose Lactose

oder

$C_{12}H_{22}O_{11}, H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$. . + 10 000
Milchzuckerhydrat Dextrose Lactose

5. Einwirkung verdünnter Säuren auf Maltose:

$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6$ + 6 000
Maltose Dextrose

oder

$C_{12}H_{22}O_{11}, H_2O + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6, H_2O$. + 14 000
Maltosehydrat Dextrosehydrat

Ebenso ist die Umwandlung von Cellulose, Inulin, Metarabinsäure in gährungsfähigen Zucker von einer Wärmeentbindung begleitet. Will man die obigen Vorgänge auf gelöste Substanzen beziehen, so würde die Art der Wärmeentwickelung dadurch nicht geändert werden, da die stets geringen Lösungswärmen sich zu einer wenig bedeutenden Differenz gegenseitig compensiren. Nach den angeführten Beispielen ist jegliche Fermentation von einer Wärmeentbindung begleitet.

6. Alkoholische Gährung.

Verbindung	Gährungsvorgang	Gährungswärme
Dextroseanhydrid	$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5OH + 2CO_2$	+ 67 000
„	$C_6H_{12}O_6$ (gelöst) $= 2C_2H_5OH$ (gelöst) $+ 2CO_2$	+ 74 000
Dextrosehydrat .	$C_6H_{12}O_6, H_2O = 2C_2H_5OH + 2CO_2 + H_2O$	+ 59 000
Lactoseanhydrid	$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5OH + 2CO_2$	+ 59 000
Maltoseanhydrid	$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 4C_2H_5OH + 4CO_2$	+ 140 000
Maltosehydrat .	$C_{12}H_{22}O_{11}, H_2O = 4C_2H_5OH + 4CO_2$	+ 132 000
Rohrzucker . .	$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 4C_2H_5OH + 4CO_2$	+ 143 000
„	$C_{12}H_{22}O_{11}$ (gelöst) $+ H_2O = 4C_2H_5OH$ (gelöst) $+ 4CO_2$	+ 154 000
Milchzucker-anhydrid .	$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 4C_2H_5OH + 4CO_2$	+ 139 000
Milchzucker-hydrat .	$C_{12}H_{22}O_{11}, H_2O = 4C_2H_5OH + 4CO_2$	+ 136 000
„	$C_{12}H_{22}O_{11}, H_2O$ (gelöst) $= 4C_2H_5OH$ (gelöst) $+ 4CO_2$	+ 149 000
Stärke	$C_6H_{10}O_5 + H_2O = 2C_2H_5OH + 2CO_2$	+ 84 000
Cellulose	$C_6H_{10}O_5 + H_2O = 2C_2H_5OH + 2CO_2$	+ 79 000
Metarabinsäure .	$C_6H_{10}O_5 + H_2O = 2C_2H_5OH + 2CO_2$	+ 81 000
Inulin	$C_6H_{10}O_5 + H_2O = 2C_2H_5OH + 2CO_2$	+ 70 000

7. Buttersäuregährung:

$$\underset{\text{Dextrose}}{C_6H_{12}O_6} = \underset{\text{Buttersäure}}{C_4H_8O_2} + 2\,CO_2 + 2\,H_2 \;.\;.\;.\;.\; + 74\,000$$

oder

$$\underset{\text{Milchzuckerhydrat}}{C_{12}H_{22}O_{11}, H_2O} = \underset{\text{Buttersäure}}{2\,C_4H_8O_2} + 4\,CO_2 + 4\,H_2 \ldots + 150\,000$$

Verbrennungswärme explosiver Substanzen[1]) unter Voraussetzung gasförmigen Wassers.

Substanz	Aeq.	von 1 Gewthl.	von 1 Aeq.
Salpetersäureäther . . .	91	3357	305 500
Nitroglycerin	227	1786	406 500
Schiessbaumwolle	549	1572	873 500
Pikrinsäure	229	2919	668 000
Kaliumpikrat	267	2473	661 000

Umsetzungswärme und Bildungswärme explosiver Verbindungen[2]).

Substanz	Umsetzung	Umsetzungswärme	Bildungswärme C = Diamant
Nitroglycerin . . .	$C_3H_5(NO_2)_3O_3 = 3\,CO_2 + {}^5/_2\,H_2O + 3\,N + {}^1/_2\,O$	+ 360 500	+ 94 000
Nitromannit . . .	$C_6H_8(NO_2)_6O_6 = 6\,CO_2 + 4\,H_2O + 3\,N + 2\,O$	+ 678 500	+ 161 500
Schiessbaumwolle .	$C_{24}H_{29}N_{11}O_{42} = 15\,CO + 9\,CO_2 + 11\,H + 11\,N + 9\,H_2O$. . .	+ 1203 800	+ 639 500
Kaliumpikrat . .	$C_6H_2K(NO_2)_3O + {}^{13}/_2\,O = 5\,CO_2 + KOH, CO_2 + {}^1/_2\,H_2O + 3\,N$	+ 619 700	+ 117 500
Ammoniumpikrat .	$C_6H_2(NH_4)(NO_2)_3O$ bei der Verbrennung im Sauerstoff . . .	+ 690 600	+ 80 100

1) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) 9, 164; Jahresber. für Chemie f. 1876, 100.
2) Sarrau u. Vieille, Compt. rend. 1881, 93, 269; das Versuchsverfahren das. 213.

Bildungswärme des Stickstoffsulfids, NS [1]).

$$N_2 + S_2 \text{ (fest)} = 2\,NS \text{ (fest)} \quad . \; . \; . \quad -64\,400 \text{ cal.}$$

Das Stickstoffsulfid entsteht nur auf indirectem Wege

$$4\,NH_3 + 3\,SCl = 3\,(NH_3, HCl) + NS + S_2,$$

und zerfällt bei der Explosion gemäss der Gleichung

$$NS \text{ (fest)} = N + S \text{ (fest)} \quad . \; . \; . \quad +32\,200 \text{ cal.}$$

Verbrennungswärme des Schwefels und Schwefelkohlenstoffs [2]).

Substanz und deren Beschaffenheit	1 Gewthl.	1 Atom
Schwefel, 7 Jahre vor dem Versuch geschmolzen .	2216,8	
„ , 3 Monate vor dem Versuch bis zum Weichwerden erhitzt	2213,8	
„ , aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt . . .	2225,8	
„ , aus Mehrfach-Schwefelwasserstoff krystallisirt	2229,8	
„ , natürlicher aus Sicilien in schönen Krystallen	2220,9	71 070
im Mitttel	2220,5	71 056
„ , mehrere Stunden nach der Krystallisation aus geschmolzenem	2260,3	72 320
„ , natürlicher undurchsichtiger	2249,0	
„ , „ „	2274,6	
„ , eben solcher mit röthlichen Krystallen gemengt	2337,1	
Schwefelkohlenstoff, CS_2	3400,5	258 440

1) Berthelot und Vieille, Compt. rend. 1881, **92**, 1308.
2) Favre und Silbermann, Ann. chim. phys. (3) **34**, 447, 450; Jahresber. für Chemie f. 1852, 22.

Verbrennungswärme des Schwefels.

Forscher	Substanz	1 Atom
Thomsen[1])	Schwefel, rhombischer	71 080
„	„ , monokliner	71 720
Berthelot[2])	„ , rhombischer	69 260
„	„ , monokliner	

Verbrennungswärme und Bildungswärme des Schwefelkohlenstoffs[3])

Vorgang	Verbrennungswärme
CS_2 (Gas) + O_6 = CO_2 + $2SO_2$	+ 253 300
CS_2 (flüssig) + O_6 = CO_2 + $2SO_2$	+ 246 600
Hiernach berechnet sich die	Bildungswärme
C (Diamant) + S_2 (fest) = CS_2 (Gas)	— 21 100
C (Diamant) + S_2 (fest) = CS_2 (flüssig)	— 14 400

Verbrennungswärme des rothen Phosphors[4]).

Substanz	1 Gewthl.	1 Atom
Rother Phosphor*)	5272	163 430

*) Aus auf 580^0 erhitztem Phosphor in rubinrothen Krystallen von der Dichte 2,34 bei 0^0 ausgeschieden als bestimmte chemische Species. Der bei niedrigeren Temperaturen gebildete rothe Phosphor hat eine geringere Dichte und eine höhere Verbrennungswärme; der gewöhnliche rothe giebt 580 cal mehr für 1 g, das bei 360^0 erzeugte Product hat die Dichte 2,19 und eine um 298 cal höhere Verbrennungswärme von 1 g. Dagegen ist die Verbrennungswärme von 1 g des bei 580^0 erhaltenen geschmolzenen Productes um 50 cal niedriger als diejenige des rothen krystallisirten Phosphors.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, 961.

[2]) Compt. rend. 1880, **90**, 1455. Berthelot sieht den Grund für den abweichenden Werth von Thomsen darin, dass Dieser die bei der Verbrennung des Schwefels sich bildende gasförmige Schwefelsäure neben der in der Verbrennungskammer condensirten nicht berücksichtigt hat. Es ist nämlich:

SO_2 (Gas) + O = SO_3 (Gas) . . . + 22 600
und SO_2 (Gas) + O = SO_3 (fest) . . . + 34 400 cal.

[3]) Berthelot, Compt. rend. 1880, **91**, 707.

[4]) L. Troost und P. Hautefeuille, Compt. rend. 1874, **78**, 748; Jahresber. für Chemie f. 1874, 114.

Verbrennungswärme und Bildungswärme des Siliciumwasserstoffs[1]).

Formel	Verbrennungswärme
$Si H_4$	+ 324 300
hiernach die	Bildungswärme
$Si + H_4 = Si H_4$	+ 24 800

Verbrennungswärme fester Körper[2]).

Substanz	von 1 Gewthl.	mit 1 Gewthl. Sauerstoff	der Formel	entsprechen
Holzkohle	7678	2879	C zu CO_2	92 136
Schwefelblumen . .	2307	2307	S „ SO_2	73 320
Phosphor, gelber . .	5747	4509	P_2 „ P_2O_5	356 310
Zink	1301	5366	Zn „ Zn O	84 825
Eisen	—	4134	Fe_3 „ Fe_3O_4	265 780
Zinn	—	4230	Sn „ SnO_2	135 360
Zinnoxydul	521	4349	Sn O „ SnO_2	69 580
Kupfer	—	2394	Cu „ Cu O	38 290
Kupferoxydul . . .	256	2288	Cu_2O „ 2 Cu O	36 610

Oxydationswärme der Metalle[3]).

Metall	der Formel	entsprechen
Thallium .	(Tl_2, O)	42 240
Quecksilber	(Hg_2, O)	42 200
Kupfer . .	(Cu_2, O)	40 810
Silber . . .	(Ag_2, O)	5 900
Baryum . .	(Ba, O)	130 380
Strontium .	(Sr, O)	130 980
Calcium . .	(Ca, O)	131 360
Blei	(Pb, O)	50 300
Kupfer . .	(Cu, O)	37 160
Quecksilber	(Hg, O)	30 660

1) J. Ogier, Compt. rend. **88**, 911; Jahresber. für Chemie f. 1879, 119.
2) Andrews, Jahresber. für Chemie f. 1847 u. 1848, 48, 49.
3) J. Thomsen, Journ. prakt. Chem. 1880, (2) **21**, 59. Siehe auch p. XXVI: „Thermochemische Daten“.

Wärmeentwickelung bei der Oxydation durch Salpetersäure[1]).

Zersetzungsproducte und übertragener Sauerstoff		Beschaffenheit der zersetzten Salpetersäure		
		NO_3H	$NO_3H, 2H_2O$	NO_3H verdünnt
NO_2 (Gas)	$+ O^1/_2$	Q *) — 9700	Q — 16 100	Q — 16 900
$NO^3/_2$ (Gas)	$+ O$	(O — 9100) . 2	(Q — 12 300) . 2	(Q — 12 700) . 2
$NO^3/_2$ (gelöst)	$+ O$	—	—	(Q — 9 300) . 2
NO (Gas)	$+ O^3/_2$	(Q — 9600) . 3	(Q — 11 700) . 3	(Q — 12 000) . 3
$NO^1/_2$ (Gas)	$+ O_2$	(Q — 4300) . 4	(Q — 5 900) . 4	(Q — 6 100) . 4
N	$+ O^5/_2$	(Q — 1400) . 5	(Q — 2 600) . 5	(Q — 2 800) . 5
NH_3O	$+ O_3$	Unter Betheiligung von überschüssigem $1 H_2O$	(Q — 16 300) . 6	(Q — 16 400) . 6
NH_3	$+ O_4$		(Q — 12 000) . 8	(Q — 12 100) . 8
NO_3H, NH_3	$+ O_4$	Unter Betheiligung von $2 NO_3H + H_2O$	(Q — 10 400) . 8	(Q — 10 500) . 8

*) Q bedeutet die Wärmeentwickelung bei der gleichen Oxydation z. B. eines Metalls durch freien Sauerstoff, $O^1/_2$ = 8 Gewichtstheile.

Zur Ermittelung der Oxydationswärme der Metalle wurden folgende Beobachtungen gemacht[2]):

Wärmeentwickelung bei der Vertretung eines Metalls durch das andere in Salzlösungen.

1 Gewthl.	zusammen mit	giebt	Wärmeentwickelung
Zink . . .	SO_4H_2	$SO_4Zn + H_2$	520
Zink . . .	NO_3Ag	$(NO_3)_2Zn + Ag_2$	1187 *)
Zink . . .	SO_4Cu	$SO_4Zn + Cu$	693
Zink . . .	$(C_2H_3O_2)_2Pb$	$(C_2H_3O_2)_2Zn + Pb$	466
Kupfer . .	NO_3Ag	$(NO_3)_2Cu + Ag_2$	501
Eisen . . .	SO_4Cu	$SO_4Fe + Cu$	647

*) Diese Wärmemenge ist indirect gefunden, indem zunächst das Silber durch Kupfer und dann dieses durch Zink ersetzt wurde: 501 + 693 = 1187.

1) Berthelot, Ann. chim. phys. 1880, (5) **20**, 264.

2) Favre u. Silbermann, Jahresber. für Chemie f. 1847 u. 1848, 55. — Vergl. die neueren Messungen von Thomsen im Kap. XXVI.

Wärmeentwickelung bei der Verbindung von 1 g der gefällten Oxyde mit verdünnten Säuren.

Base	Säure	Wärme-entwickelung
H_2O	mit verdünnten Säuren	0
ZnO	„ Schwefelsäure	241
	„ Salpetersäure	206
	„ Salzsäure	204
	„ Essigsäure	179
FeO	„ Schwefelsäure	291
CuO	„ Schwefelsäure	185
	„ Salpetersäure	148
PbO	„ Essigsäure	61
Ag_2O	„ Salpetersäure	51
ZnO	„ concentr. Salzsäure	245

Hiernach ergiebt sich die

Verbrennungswärme der Metalle.

Metall	1 Gewthl.	1 Aeq.
Wasserstoff	34 462	34 462
Eisen	1 332	35 964
Zink	1 277	41 503
Kupfer	655	21 280
Blei	255	26 520
Silber	49	5 292

1 Aeq. Metall entwickelt [1]) Wärmeeinheiten bei der Verbindung mit

Metall	$O_{1/2}$	Cl	Br	J	$S_{1/2}$
Kalium	—	101 527	90 319	77 414	45 672
Natrium	—	95 485	—	—	—
Zink	42 450	50 296	—	—	20 663
Eisen	37 609	49 036	—	—	16 788
Wasserstoff . . .	34 462	23 783	9 322	— 3 606	2 748
Blei	27 722	45 542	32 504	22 932	9 164
Kupfer	22 569	30 208	—	—	9 542
Silber	7 505	35 159	26 667	18 977	6 443

Verbindungswärme mit Chlor [2]).

Substanz	von 1 Gewthl.	mit 1 Gewth. Chlor	der Formel	entsprechen
Kalium	2655	2943	K zu K Cl	104 480
Zinn	1079	897	Sn „ $SnCl_4$	126 890
Antimon	707	860	Sb „ $SbCl_3$	91 473
Arsen	994	704	As „ $AsCl_3$	94 980
Quecksilber . . .	—	822	—	—
Phosphor	3422 ?	607	—	—
Zink	1529	1427	Zn „ $ZnCl_2$	101 320
Kupfer	961	859	Cu „ $CuCl_2$	60 990
Eisen	1745	921	Fe_2 „ Fe_2Cl_6	196 170

Verbindungswärme mit Brom [3]).

Substanz	von 1 Gewthl.	der Formel	entsprechen
Zink . . .	1269	Zn zu $ZnBr_2$	81 280
Eisen . . .	1277	Fe_2 „ Fe_2Br_6	143 000

[1]) Favre u. Silbermann, Ann. chim. phys. (3) **37**, 442 bis 461; Jahresber. für Chemie f. 1849, 25.
[2]) Andrews, Jahresber. für Chemie f. 1847 u. 1848, 51.
[3] Andrews.

Verbindungswärme mit Jod[1]).

Substanz	von 1 Gewthl.	der Formel	entsprechen
Zink . . .	819	Zn zu ZnJ_2	53 234
Eisen . . .	463	Fe_2 „ Fe_2J_6	48 276

Die in den vorangegangenen Zusammenstellungen gegebenen Verbrennungswärmen und Oxydationswärmen bezeichnen den in Wärmeeinheiten ausgedrückten Energieunterschied zwischen den vor der Verbrennung vorhandenen Körpern von gewöhnlicher Temperatur (15° bis 20°) und den Verbrennungsproducten von gewöhnlicher Temperatur.

Wenn also z. B. die Verbrennungswärme des Acetylens zu 310 570 cal angegeben ist, so ist damit folgender Vorgang gemeint:

$$C_2H_2 \text{ (Gas)} + O_5 = 2\,CO_2 + H_2O \text{ (flüssig)} \ldots + 310\,570.$$

Will man die Verbrennungsproducte auf andere als die gewöhnlichen Temperaturen beziehen, wie sie z. B. bei der Heizung denselben zukommen, so muss von den oben angeführten Verbrennungswärmen die Wärmecapacität der Verbrennungsproducte zwischen der gewöhnlichen Temperatur und der angenommenen Endtemperatur in Abzug kommen. Denn diesen Wärmebetrag schliessen die Verbrennungsproducte dann noch in sich und geben ihn nicht ab, wenn sie nicht auf die gewöhnliche Temperatur innerhalb des Heizungsraumes abgekühlt werden.

Setzt man z. B. voraus, dass Acetylen gemäss obiger Gleichung im Sauerstoffgase verbrannt werde, aber die Verbrennungsproducte den Heizraum mit einer Temperatur von 150° verlassen, so kommt von obiger Verbrennungswärme in Abzug

1) Die Wärmecapacität von 2 Mol. Kohlensäure CO_2 zwischen 20° und 150° im Betrage von 2 . 44 . 130 . 0,217 = 2 482

2) Die Wärmecapacität von 1 Mol. Wasser H_2O zwischen 20° und 150°, welche sich ihrerseits zusammensetzt aus
 a. der Wärmecapacität von 1 Mol. flüssigem Wasser zwischen 20° und 100° im Betrage von 18 . 80 . 1 = 1 440
 b. der Verdampfungswärme von 1 Mol. Wasser bei 100° im Betrage von 18 . 536,5 = ... 9 657
 c. der Wärmecapacität von 1 Mol. Wasserdampf von 100° bis 150° im Betrage von 18 . 50 . 0,4805 = . . 432

Somit Wärmecapacität der Verbrennungsproducte zwischen 20° und 150° 14 011

[1]) Andrews.

Daher hat man

C_2H_2 (Gas) + O_5 = 2 CO_2 (von 150°) + H_2O (Dampf von 150°) . . .
. . . + 310 570 — 14 011 = 296 559 cal.

Würde die Verbrennung des Acetylens unter der gleichbleibenden Voraussetzung einer Endtemperatur von 150° nicht im Sauerstoffgas, sondern in Luft erfolgen, so wäre ferner von vorstehender Verbrennungswärme noch die Wärmecapacität des dem Sauerstoff in der Luft beigemengten Stickstoffs zwischen 20° und 150° abzuziehen, da auch der Stickstoff mit einer Temperatur von 150° in den Verbrennungsproducten weggeht. Die Luft enthält neben Sauerstoff 77 Proc. Stickstoff. Demnach kommen auf 5 Atome = 80 Gewthle. Sauerstoff, welche zur vollständigen Verbrennung von 1 Mol. Acetylen C_2H_2 erfordert werden, 268 Gewthle. Stickstoff. Daher nimmt der in der Luft beigemengte Stickstoff Wärme auf im Betrage von 268 . 130 . 0,2438 = . . . 8494. Mithin hat man bei der Verbrennung des Acetylens in der Luft, wenn die Verbrennungsgase mit einer Temperatur von 150° abziehen, folgende Wärmeentwickelung:

C_2H_2 (Gas) + zur vollständigen Verbrennung nothwendige Luftmenge von 348 Gewthln. = 2 CO_2 (von 150°) + H_2O (Dampf von 150°) + 268 Gewthle. Stickstoff (von 150°) . . . 296 559 — 8494 = 288 065 cal.

3. Einige sonstige Bildungs- und Umsetzungswärmen.

Nachstehend sind noch andere, meist nicht auf Verbrennungswärmen, sondern auf anderweitigen chemischen Umsetzungen von bekannten Wärmeentwickelungen fussende Bildungswärmen und Umsetzungswärmen aufgeführt, welche sehr häufig nicht auf die elementaren, sondern auf an sich schon zusammengesetzte Componenten zurückgehen. Es sind dies hauptsächlich solche, welche unter den im Kapitel XXVI verzeichneten thermochemischen Daten entweder überhaupt nicht aufgeführt sind, oder von anderen Forschern herrühren, als die dort ebenfalls gegebenen Wärmeentwickelungen.

Umwandlungswärme der schwefligen Säure in Schwefelsäure[1]).

$SO_2 + O = SO_3$ (Gas)	22 600
$SO_2 + O = SO_3$ (fest)	34 400
$SO_2 + O + H_2O = H_2SO_4$ (flüssig)	55 000
$SO_2 + O + H_2O +$ Wasser $= H_2SO_4$ (verdünnt)	+ 72 000

Bildungswärme der Ueberschwefelsäure, S_2O_7[2]).

SO_2 (verd.) $+ O + H_2O = SO_3H_2O$ (verd.)	+ 64 400
S_2O_7 (verd.) $+ 2H_2O = 2SO_3H_2O$ (verd.) $+ O$	+ 13 800
daher $2SO_3$ (verd.) $+ O = S_2O_7$ (verd.)	— 27 600
$S_2 + O_7 +$ Wasser $= S_2O_7$ (verd.)	+ 253 200
S_2O_4 (gelöst) $+ O_3 = S_2O_7$ (verd.)	+ 101 200
Man vergleiche folgende Bildungswärmen:	
Ozon: $O_2 + O = Oz$	— 29 600
Ueberschwefelsäure: $S_2O_3 + O = S_2O_7$	— 27 600
Wasserstoffhyperoxyd: $H_2O + O = H_2O_2$	— 21 600

Bildungswärme der Chloride, Bromide und Jodide des Schwefels[3]).

Vorgang	Bildungswärme
S_2 (fest) $+ Cl_2$ (Gas) $= S_2Cl_2$ (flüssig)	+ 17 600
„ $= S_2Cl_2$ (Gas)	+ 11 000
S_2 (fest) $+ Br_2$ (Gas) $= S_2Br_2$ (flüssig)	+ 10 000
S_2 (fest) $+ Br_2$ (flüssig $=$ „	+ 2 000
S_2 (fest) $+ Br_2$ (fest) $=$ „	+ 1 800
S_2 (fest) $+ J_2$ (Gas) $= S_2J_2$ (fest)	+ 10 800
S_2 (fest) $+ J_2$ (fest) $=$ „	+ 0

[1]) Berthelot, Compt. rend. 1880, **90**, 1452.
[2]) Berthelot, Compt. rend. 1880, **90**, 331 bis 334.
[3]) J. Ogier, Compt. rend. 1881, **92**, 924.

Bildungswärme der wasserfreien Sulfide[1]).
S (fest), H_2S (Gas).

Componenten	Molekulargewicht der Verbindung	Bildungswärme
$K_2 + S$	110	+ 104 200 bis 102 600
$Na_2 + S$	78	+ 88 200
$Ca + S$	72	+ 92 000
$Sr + S$	119,6	+ 99 200
$Mg + S$	56	+ 79 600
Si (amorph) + S_2	92	+ 40 000
$Al_2 + S_3$	152	+ 124 400
$K_2 + H_2S + S$	144	+ 128 000
$Na_2 + H_2S + S$	112	+ 111 400
$K + S_2$	103	+ 58 300
$Na + S_2$	87	+ 49 200
$2NH_3 + H_2S + S_3$	164	+ 40 000
$2NH_3 + H_2S + S_4$	196	+ 40 400
$2NH_3 + H_2S + S_7$	324	+ 40 600
$H_2S + S_n$	$34 + 32n$	— 5 300
$K_2S + H_2S$	144	+ 19 000 bis 20 800
$Na_2S + H_2S$	112	+ 18 600
$K_2S + S_3$	206	+ 12 400
$Na_2S + S_3$	174	+ 10 200

Die Bildungswärmen z. B. der Sulfide des Magnesiums, Aluminiums und Siliciums wurden unter Benutzung schon bekannter thermochemischer Daten abgeleitet aus den Umsetzungswärmen [2]):

MgS + verdünnte Salzsäure bei 13°	+ 21 800
Al_2S_3 + Wasser bei 12°	+ 74 000
SiS_2 + Wasser bei 9,5°	+ 38 800

[1]) P. Sabatier, Ann. chim. phys. 1881, (5) **22**, 97. Vergl. auch Kapitel XXIII, S. 321 u. 322.

[2]) P. Sabatier, Compt. rend. 1880, **90**, 819.

Gleicherweise wurden abgeleitet aus den auf S. 321 mitgetheilten Lösungswärmen von Sulfiden des Natriums und Kaliums die nachfolgenden

Bildungswärmen von Sulfiden des Natriums und Kaliums [1]).

Vorgang	Wärmeentwickelung
Na_2 + S (fest) = Na_2S (wasserfrei)	+ 88 200
Na_2S (wasserfrei) + $5H_2O$ (fest) = $Na_2S, 5H_2O$	+ 14 460
Na_2S „ + $9H_2O$ = $Na_2S, 9H_2O$	+ 18 860
$Na_2S, 5H_2O$ + $4H_2O$ = $Na_2S, 9H_2O$	+ 4 400
Na_2 + S (fest) + H_2 = Na_2S, H_2S (wasserfrei)	+ 111 400
Na_2S (wasserfrei) + H_2S (Gas) = Na_2S, H_2S (wasserfrei)	+ 18 600
Na_2O, H_2O (fest) + $2H_2S$ (Gas) = Na_2S, H_2S + H_2O (Gas)	+ 16 300
Na_2S, H_2S (wasserfrei) + $4H_2O$ (fest) = $Na_2S, H_2S, 4H_2O$	+ 6 040
K_2 + S (fest) = K_2S (wasserfrei)	+ 104 200(?)
K_2 + S (fest) + H_2 = K_2S, H_2S (wasserfrei)	+ 128 000
K_2S (wasserfrei) + H_2S (Gas) = K_2S, H_2S (wasserfrei)	+ 19 000(?)
K_2O, H_2O (fest) + $2H_2S$ (Gas) = K_2S, H_2S „ + H_2O (Gas)	+ 28 960
K_2S, H_2S (wasserfrei) + H_2O (fest) = K_2S, H_2S, H_2O	— 1 220
„ + H_2O (flüssig) = „	+ 200

Bildungswärme der Polysulfide der Alkalimetalle [2]).

Vorgang	Wärmeentwickelung
K_2 + S_4 (fest) = K_2S_4 (gelöst)	+ 117 800
K_2 + S_4 (fest) = K_2S_4 (wasserfrei)	+ 116 600
K_2S (gelöst) + S_3 (fest) = K_2S_4 (gelöst)	+ 5 200
K_2S (wasserfrei) + S_3 (fest) = K_2S_4 (wasserfrei)	+ 12 400
K_2S_4 (wasserfrei) + $\frac{1}{2}H_2O$ = $K_2S_4, \frac{1}{2}H_2O$ (festes Wasser)	+ 2 660
K_2S_4 (wasserfrei) + $2H_2O$ = $K_2S_4, 2H_2O$ „	+ 5 760
$K_2S_4, \frac{1}{2}H_2O$ + $\frac{3}{2}H_2O$ = $K_2S_4, 2H_2O$ „	+ 3 100
Na_2 + S_4 (fest) = Na_2S_4 (gelöst)	+ 108 200
Na_2 + S_3 (fest) = Na_2S_3 (gelöst)	+ 106 400
Na_2 + S_2 (fest) = Na_2S_2 (gelöst)	+ 104 200
Na_2 + S_4 (fest) = Na_2S_4 (wasserfrei)	+ 98 400
Na_2S (wasserfrei) + S_3 (fest) = Na_2S_4 (wasserfrei)	+ 10 200
Na_2S (gelöst) + S_3 (fest) = Na_2S_4 (gelöst)	+ 5 000
Na_2S (gelöst) + S_2 (fest) = Na_2S_3 (gelöst)	+ 3 200
Na_2S (gelöst) + S (fest) = Na_2S_2 (gelöst)	+ 1 400

[1]) P. Sabatier, Compt. rend. **89**, 43; Jahresber. für Chemie f. 1879, 110.
[2]) P. Sabatier, Compt. rend. 1880, **90**, 1557 bis 1560.

Bildungswärme der Ammoniumpolysulfide[1]).

Vorgang	Wärmeentwickelung
$N + H_4 + S_2$ (fest) $= NH_4S_2$ (fest)	$+ 34\,530$
$N + H_4 + S_{5/2}$ (fest) $= NH_4S_{5/2}$ (fest)	$+ 34\,730$
$N + H_4 + S_4$ (fest) $= NH_4S_4$ (fest)	$+ 34\,830$
$N + H_4 + S_2$ (fest) $= NH_4S_2$ (gelöst)	$+ 30\,400$
NH_3 (Gas) $+ \frac{1}{2} H_2S$ (Gas) $+ S_{3/2}$ (fest) $= NH_4S_2$ (fest)	$+ 20\,000$
„ $+ S_2$ (fest) $= NH_4S_{5/2}$ (fest)	$+ 20\,200$
„ $+ S_{7/2}$ (fest) $= NH_4S_4$ (fest)	$+ 20\,300$

Bildungswärme des Wasserstoffpersulfids, H_2S_6 bis H_2S_{10} [2]).

Vorgang	Wärmeentwickelung
H_2S (Gas) $+ S_{n-1}$ (fest) $= H_2S_n$	— 2650
$H_2 + S_n$ (fest) $= H_2S_n$	— 350

Bildungswärme des Kohlenoxysulfids[3]).

Beobachtete Umsetzungswärme von COS (Gas) mit verdünnter Kalilauge .	$+ 48\,040$
daraus leitet sich ab:	
COS (Gas) $+ H_2O +$ Wasser $= CO_2$ (gelöst) $+ H_2S$ (gelöst)	$+ 20\,200$
C (Diamant) $+ O + S$ (fest) $= COS$ (Gas)	$+ 19\,600$
$CO + S$ (fest) $= COS$ (Gas)	$- 6\,200$
$CO + S$ (Gas) $= COS$ (Gas)	$- 3\,600$

Die letzte negative Zahl entspricht der geringen Beständigkeit des Kohlenoxysulfidgases. Seine Umwandlung in Schwefelkohlenstoff und Kohlendioxyd würde bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr entwickeln

$$2\,COS = CS_2 + CO_2 \; . \; . \; . + 40\,000.$$

Diese Reaction vollzieht sich leicht in der Rothgluth.

1) P. Sabatier, Compt. rend. 1880, **91**, 53.
2) P. Sabatier, Compt. rend. 1880, **91**, 54.
3) Berthelot, Compt. rend. **87**, 572; Jahresber. für Chemie f. 1878 99.

Bildungswärme des Kohlenoxychlorids [1].

Beobachtete Umsetzungswärme von $COCl_2$ = 99 g mit verdünnter Kalilauge .	+ 112 200
daraus leitet sich ab:	
$COCl_2 + H_2O$ + Wasser = CO_2 (gelöst) + 2 HCl (gelöst) . .	+ 64 600
C (Diamant) + O + Cl_2 = $COCl_2$ (Gas)	+ 44 600
$CO + Cl_2 = COCl_2$.	+ 18 800

Bildungswärme der Oxyde des Stickstoffs, des Ammoniaks, Oxyammoniaks und Cyans [2].

Verbindung	Vorgang	Bildungswärme
Stickoxydul	$N_2 + O = N_2O$ (Gas)	— 20 600
Stickoxyd	$N + O = NO$ (Gas)	— 21 600
Salpetrige Säure . .	$N_2 + O_3 = N_2O_3$ (Gas)	— 22 200
	„ $= N_2O_3$ (gelöst)	— 8 400
Untersalpetersäure .	$N + O_2 = NO_2$ (Gas)	— 5 200
	„ $= NO_2$ (flüssig)	+ 3 400
Salpetersäureanhydrid	$N_2 + O_5 = N_2O_5$ (Gas)	— 1 200
	„ $= N_2O_5$ (flüssig)	+ 3 600
	„ $= N_2O_5$ (fest)	+ 11 800
	„ $= N_2O_5$ (gelöst)	+ 28 600
Salpetersäurehydrat .	$N + {}^5/_2 O + {}^1/_2 H_2O$ (flüssig) $= NO_3H$ (Gas)	— 100
	„ $= NO_3H$ (flüss.)	+ 7 100
	„ $= NO_3H$ (fest)	+ 7 700
	„ $= NO_3H$ (gel.)	+ 14 300
	$N + O_3 + H = NO_3H$ (Gas)	+ 34 000
	„ $= NO_3H$ (flüssig)	+ 41 600
	„ $= NO_3H$ (fest)	+ 42 200
	„ $= NO_3H$ (gelöst)	+ 48 800
Ammoniak	$N + H_3 = NH_3$ (Gas)	+ 12 200
	„ $= NH_3$ (gelöst)	+ 21 000
Oxyammoniak . . .	$N + H_3 + O = NH_3O$ (gelöst)	+ 19 000
Cyan	C (Diamant) + N = CN (Gas)	— 37 300

[1] Berthelot, Compt. rend. **87**, 571; Jahresber. für Chemie f. 1878, 98.
[2] Berthelot, Compt. rend. 1880, **90**, 783.

Bildungswärme von Nitraten[1]).

Verbindung und deren Bestandtheile	Bildungswärme
Kaliumnitrat, $N + O_3 + K$	+ 118 700
Natriumnitrat, $N + O_3 + Na$	+ 110 600
Ammoniumnitrat, $N_2 + O_3 + H_4$	+ 87 900
Strontiumnitrat, $N + O_3 + \frac{1}{2} Sr$	+ 109 800
Calciumnitrat, $N + O_3 + \frac{1}{2} Ca$	+ 101 200
Bleinitrat, $N + O_3 + \frac{1}{2} Pb$	+ 52 800
Silbernitrat, $N + O_3 + Ag$	+ 28 700
Aethylnitrat, $N + O_3 + C_2 + H_5$	+ 52 400
Nitroglycerin, $N_3 + O_9 + C_3 + H_5$	+ 96 400
Nitrobenzol, $N + O_2 + C_6 + H_5$	+ 4 200
Dinitrobenzol, $N_2 + O_4 + C_6 + H_4$	+ 12 700

Bildungswärme von entsprechenden Verbindungen des Stickstoffs, Phosphors und Arsens[2]).

Vorgang	Bildungswärme
(N, H_3)	+ 26 700
(P, H_3)	+ 11 600
(As, H_3)	— 36 700
(N, Cl_3)	— 38 500
(P, Cl_3)	+ 75 800
(As, Cl_3)	+ 74 600
$\frac{1}{2}(N_2, O_3)$	— 32 800
$\frac{1}{2}(P_2, O_3)$	+ 122 100
$\frac{1}{2}(As_2, O_3)$	+ 77 300
$P_2 + H = P_2H$ (fest) .	+ 17 700

[1]) Berthelot, Compt. rend. 1880, **90**, 784.

[2]) J. Ogier, zum Theil nach eigenen und zum Theil nach Untersuchungen Anderer, Compt. rend. **87**, 210; **89**, 707; Jahresber. für Chemie f. 1878, 98; f. 1879, 119.

Bildungswärme der Brom- und Jodhydrate des Phosphorwasserstoffs [1]).

Vorgang	Wärmeentwickelung
PH_3HBr + Wasser = PH_3 (Gas) + HBr (gelöst) . . .	— 3 030
PH_3HJ + Wasser = PH_3 (Gas) + HJ (gelöst) . . .	— 4 770
Aus diesen und vorstehenden Beobachtungen folgt:	
PH_3 (Gas) + HBr (Gas) = PH_4Br (fest)	+ 23 030
PH_3 (Gas) + HJ (Gas) = PH_4J (fest)	+ 24 170
Br (flüssig) + H_4 + P (fest) = PH_4Br	+ 44 100
J (fest) + H_4 + P (fest) = PH_4J	+ 29 500

Bildungswärmen von Phosphorverbindungen und entsprechenden Ammoniaksalzen [2]).

Vorgang	Wärmeentwickelung
HCl (Gas) + NH_3 (Gas) = NH_4Cl	+ 42 500 cal
HBr + NH_3 = NH_4Br	+ 45 600
HJ + NH_3 = NH_4J	+ 44 200
HBr + PH_3 = PH_4Br	+ 23 000
HJ + PH_3 = PH_4J	+ 24 100
Cl + H_4 + N = NH_4Cl	+ 91 200
Br (flüssig) + H_4 + N = NH_4Br	+ 81 700
J (fest) + H_4 + N = NH_4J	+ 65 100
Br (flüssig) + H_4 + P (fest) = PH_4Br	+ 44 100
J (fest) + H_4 + P (fest) = PH_4J	+ 29 500

[1]) J. Ogier, Compt. rend. 89, 705; Jahresber. für Chemie f. 1879, 119.
[2]) J. Ogier, Compt. rend. 89, 707; Jahresber. für Chemie f. 1879, 120.

Bildungswärme von Ammoniaksalzen[1]).

Salz und dessen Bestandtheile	Bildungswärme
Chlorhydrat, $Cl + H_4 + N$	+ 76 700
Bromhydrat, Br (Gas) $+ H_4 + N$	+ 71 200
Jodhydrat, J (Gas) $+ H_4 + N$	+ 56 000
Sulfhydrat, S (Gas) $+ H_4 + N$	+ 42 400
Nitrit, $N_2 + H_4 + O_2$	+ 64 800
Nitrat, $N_2 + H_4 + O_3$	+ 87 900
Chlorhydrat des Oxyammoniaks, $Cl + H_4 + N + O$	+ 70 800
Oxalat, C_2 (Diamant) $+ H_8 + N_2 + O_4$	+ 272 400
Oxamid, C_2 (Diamant) $+ H_4 + N_2 + O_2$	+ 140 000

Wärmeentwickelung bei explosiven Umwandlungen des Ammoniumnitrats[2]).

Umsetzung	Umsetzungswärme
$NO_3NH_4 = N_2O + 2H_2O$ (flüssig)	+ 29 500
„ $= N_2 + O + 2H_2O$ (flüssig)	+ 50 100
„ $= \frac{3}{2}N + \frac{1}{2}NO_2 + 2H_2O$ (flüssig)	+ 48 800
„ $= N + NO + 2H_2O$ (flüssig)	+ 28 500
„ $= \frac{2}{5}NO_3H + \frac{8}{5}N + \frac{9}{5}H_2O$	+ 53 000

Bildungswärme des carbaminsauren Ammoniums[3]).

Vorgang	Wärmeentwickelung
$CO_2 + 2NH_3 = CO_2N_2H_6$ bei 17° und 710 mm	+ 37 700

[1]) Berthelot, Compt. rend. 1880, **90**, 784.
[2]) Berthelot, Ann. chim. phys. 1880, (5) **20**, 264.
[3]) E. Lecher, Wien. Akad. Ber. (2. Abthl.), **78**, 711; Jahresber. für Chemie f. 1879, 121.

Verbindungswärme der Metallchloride mit Ammoniak[1]).

Entstehende Verbindung	Wärmeentwickelung für 1 Aeq. NH_3
$\frac{1}{3}(AgCl, 3NH_3)$	+ 10 540
$\frac{1}{3}(2AgCl, 3NH_3)$. . .	+ 11 580
$\frac{1}{2}(ZnCl_2, 2NH_3)$. . .	+ 22 080
$\frac{1}{4}(ZnCl_2, 4NH_3)$. . .	+ 16 990
$\frac{1}{6}(ZnCl_2, 6NH_3)$. . .	+ 14 980
$\frac{1}{2}(CaCl_2, 2NH_3)$	+ 14 030
$\frac{1}{4}(CaCl_2, 4NH_3)$	+ 12 160
$\frac{1}{8}(CaCl_2, 8NH_3)$	+ 11 030

Bildungswärme des Cadmiumchlorid-Chlorhydrats, Bleijodid-Jodhydrats, Silberjodid-Jodhydrats[2]).

Vorgang	Wärmeentwickelung
$CdCl_2 + 2HCl$ (Gas) $+ 7H_2O$ (flüssig) $= CdCl_2, 2HCl, 7H_2O$	+ 40 200
$PbJ_2 + HJ$ (Gas) $+ 5H_2O$ (flüssig) $= PbJ_2, HJ, 5H_2O$. . .	+ 23 300
$3AgJ + HJ$ (Gas) $+ 7H_2O$ (flüssig) $= 3AgJ, HJ, 7H_2O$.	+ 21 600

Verbindungswärme des Kupfers mit Halogenen[3]).

Vorgang	Wärmeentwickelung
$Cu + Cl = CuCl$ (wasserfrei)	+ 35 600
$CuCl + Cl +$ Wasser $= CuCl_2$ (verdünnt)	+ 27 000
$CuCl + Cl = CuCl_2$	+ 16 000
$Cu + J = CuJ$ (gefällt)	+ 16 900

[1]) Isambert, Compt. rend. **86**, 968; Jahresber. für Chemie f. 1878, 97.
[2]) Berthelot, Compt. rend. 1880, **91**, 1024.
[3]) Berthelot, Ann. chim. phys. 1880, (5) **20**, 504 bis 521.

Bildungswärme eines Kupferoxychlorids und dessen Hydrats, des Atakamits[1]).

Vorgang	Wärmeentwickelung
$CuCl_2 + 3CuO + 4H_2O$ (flüssig) $= CuCl_2, 3CuO, 4H_2O$	+ 23 000
$CuCl_2 + 3CuO = CuCl_2, CuO$	+ 1 200

Bildungswärme des Calciumoxychlorids[2]).

Vorgang	Wärmeentwickelung
$CaCl_2 + 3CaO + 16H_2O = CaCl_2, 3CaO, 16H_2O$. .	+ 92 006
$CaCl_2 + 3CaO + 3H_2O = CaCl_2, 3CaO, 3H_2O$. . .	+ 57 660
$CaCl_2 + 3CaO + 16H_2O$ (fest) $= CaCl_2, 3CaO, 16H_2O$	+ 69 126
$CaCl_2 + 3CaO + 3H_2O$ (fest) $= CaCl_2, 3CaO, 3H_2O$	+ 53 370
$CaCl_2, 3CaO + 3H_2O$ (fest) $= CaCl_2, 3CaO, 3H_2O$.	+ 47 200
$CaCl_2, 3CaO + 16H_2O$ (fest) $= CaCl_2, 3CaO, 16H_2O$	+ 60 920
$CaCl_2, 3CaO, 3H_2O + 13H_2O$ (fest) $= CaCl_2, 3CaO, 16H_2O$	+ 15 760

Diese Bildungswärmen werden abgeleitet aus den Lösungswärmen der Verbindungen und ihrer Componenten in verdünnter Salzsäure ($^1/_4$ Aeq. in 1 l), beziehungsweise in Wasser. So wurden z. B. die obigen beiden ersten Werthe gefunden, indem von der Summe der beiden ersten nachstehenden Werthe das eine Mal der dritte, das andere Mal der vierte abgezogen wurde.

$6HCl$ (verd.) $+ 3CaO$	138 000
$CaCl_2 + nH_2O$	16 400
$CaCl_2, 3CaO, 16H_2O + 6HCl$ (verd.) . .	63 394
$CaCl_2 + 3CaO, 3H_2O + 6HCl$ (verd.). .	97 740

[1]) Berthelot, Compt. rend. 1880, 91, 451. Die obigen Bildungswärmen sind abgeleitet aus den auf S. 323 aufgeführten Lösungswärmen.

[2]) André, Compt. rend. 1877, 92, 1453.

Bildungswärme des Bleioxycyanids [1]).

$2PbO, PbCy_2, H_2O + 3N_2O_5$ (verd.) $= 3PbO, N_2O_5$ (gel.) $+ 2HCy$ (gel.)	+ 36 800
daher $Pb + Cy_2 + 2PbO + H_2O$ (fest) $= 2PbO, PbCy_2, H_2O$	+ 17 800

Dem Oxycyanid lässt sich das Wasser nicht entziehen ohne gleichzeitigen Verlust von Cyanwasserstoffsäure. Durch Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure auf Bleioxyd erhält man Oxycyanid und die verschiedenen zur Darstellung des Bleicyanids angegebenen Verfahren geben nur Oxycyanid.

Bildungswärme des Cyanids und Oxycyanids des Cadmiums [2]).

$CdCy_2 + 2HCl$ (verd.) $= CdCl_2$ (gelöst) $+ 2HCy$ (gelöst)	+ 5 800
daher $Cd + Cy_2$ (Gas) $= CdCy_2$ (fest)	+ 39 600
und $CdO + 2HCy$ (gelöst) $= CdCy_2 + H_2O$	+ 14 400
$2CdCy_2, CdO, 5H_2O + 3SO_3$ (verd.) $= 3CdO, SO_3$ (gel.) $+ 4HCy$ (gel.)	+ 12 600
hiernach $2CdCy_2 + CdO + 5H_2O$ (fest) $= 2CdCy_2, CdO, 5H_2O$. .	+ 22 800
ferner berechnet sich $3CdO + 6HCy$ (gel.) $= 3CdCy_2 + 3H_2O$. .	+ 43 200
und $3CdO + 6HCy$ (gel.) $= 2CdCy_2, CdO, 5H_2O + 2HCy$ (gel.) . .	+ 55 200

Hiernach erklärt sich die Bildung des Oxycyanids statt des Cyanids bei Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure auf Cadmiumoxyd durch die grössere Wärmeentbindung.

Bildungswärme der Oxycyanide des Quecksilbers [3]).

$HgCy_2, HgO$ beim Lösen in verdünnter Salzsäure gegen 19° .	+ 19 600
$3HgCy_2 + HgO$ „ „ „ „ „ „ 20° .	+ 200
daher gemäss der Bildungswärme des Quecksilbercyanids (s. S. 441)	+ 23 400
HgO (fest) $+ HgCy_2$ (fest) $= HgO, HgCy_2$ (fest)	+ 2 400
HgO (fest) $+ 3HgCy_2$ (fest) $= HgO, 3HgCy_2$ (fest)	+ 9 800

[1]) Joannis, Compt. rend. 1881, 93, 271.
[2]) Joannis, Compt. rend. 1881, 93, 272.
[3]) Joannis, Compt. rend. 1881, 93, 273.

Bildungswärme von Verbindungen der Halogene[1]).

Verbindung	Vorgang	Bildungswärme
Jodmonochlorid	J (fest) + Cl (Gas) = J Cl (fest)	+ 6 700
	J (Gas) + Cl (Gas) = „	+ 12 100 bei 0^0
Jodtrichlorid	J (fest) + Cl_3 (Gas) = $J Cl_3$ (fest)	+ 16 300
	J (Gas) + Cl_3 (Gas) = „	+ 21 700
	J Cl (fest) + Cl_2 (Gas) = „	+ 9 500
Jodbromid	J (fest) + Br (flüssig) = J Br (fest)	+ 2 470
	J (fest) + Br (fest) = „	+ 2 340
Bromchlorid	Br (flüssig) + Cl (Gas) = Br Cl (flüssig ?)	+ 600
	Br (Gas) + Cl (Gas) = „	+ 4 600
Kaliumtrijodid	K J (fest) + J_2 (fest) = K J_3 (fest)	0
	K J (fest) + J_2 (Gas) + „	+ 10 800 bei 0^0
	K J (gelöst) + J_2 (Gas) = K J_3 (gelöst)	+ 10 200
Kaliumtribromid	K Br (fest) + Br_2 (flüssig) = K Br_3 (fest)	+ 2 940
	K Br (fest) + Br_2 (fest) = „	+ 2 700
	K Br (fest) + Br_2 (Gas) = „	+ 10 900 bei 0^0
	K Br (gelöst, conc.) + Br_2 (Gas) = K Br_3 (gelöst)	+ 11 500
Wasserstofftrichlorid	H Cl (gelöst) + Cl_2 (Gas) = H Cl_3 (gelöst)	+ 9 400
Aethylsuperbromide	C_2H_5Br (flüssig) + Br (flüssig)	+ 1 400 bei 9^0
	C_2H_5Br (flüssig) + Br_2 (flüssig)	+ 2 300 „
	C_2H_5Br (flüssig) + Br_3 (flüssig)	+ 3 000 „
Aethylenverbindungen	$C_2H_4J_2$ (fest) + Br_2 (flüssig) = C_2H_4 Br J (kryst.) + Br J	+ 13 900 „

[1]) Berthelot, Compt. rend. 1880, **90**, 841 bis 846; **91**, 195, 706, 707.

Bildungswärme von Cyanverbindungen[1]).

1. Cyan und seine Metalloïdverbindungen:

Verbindung	Componenten	Formel	Aeq.	als Gas	flüssig	fest	gelöst
Cyan	C (Diamant) + N	CN	26	— 37 300	—	—	— 33 900
	$C_2 + N_2$	C_2N_2	52	— 74 600	—	—	— 67 800
Cyanwasserstoff	C (Diamant) + N + H	CNH	27	— 29 500	— 23 800	—	— 23 400
	Cy + H	Cy H	27	+ 7 800	+ 13 500	—	—
	Cy (gelöst) + H	Cy H	27	—	—	—	+ 10 500
Cyanchlorid	C (Diamant) + N + Cl	CNCl	61,5	— 35 700	— 27 800	—	—
	Cy (Gas) + Cl	Cy Cl	61,5	+ 1 600	+ 9 900	—	—
Cyanjodid	C (Diamant) + N + J (fest)	CNJ	153	—	—	— 38 500	— 41 300
	Cy (Gas) + J (Gas)	Cy J	153	—	—	+ 4 200	—
	Cy (Gas) + J (fest)	Cy J	153	—	—	— 1 200	—

[1]) Berthelot, Compt. rend. **91**, 82, 83; Chem. Centralbl. 1880, 581; Jahresber. für Chemie f. 1880, 121.

2. Einfache Cyanide:

Verbindung	Componenten	Formel	Aeq.	als Gas	flüssig	fest	gelöst
Ammoniumcyanid	C (Diamant) + N_2 + H_4	CNH, NH_3	44	—	—	+ 3 200	+ 1 200
	Cy + N + H_4	Cy NH_4	44	—	—	+ 40 500	— 36 100
	CyH (Gas) + NH_3 (Gas)	CyH NH_3	44	—	—	+ 20 500	—
	CyH (gelöst) + NH_3 (gelöst)	CyH NH_3	44	—	—	—	+ 1 300
Kaliumcyanid	C (Diamant) + N + K	CNK	65,1	—	—	+ 30 300	+ 27 400
	Cy + K	CyK	65,1	—	—	+ 67 600	+ 64 700
	CyH (gelöst) + $\frac{1}{2}K_2O$ (gelöst)	CyK	65,1	—	—	—	+ 3 000
Natriumcyanid	Cy + Na	CyNa	49	—	—	—	+ 60 100
	CyH (gelöst) + $\frac{1}{2}Na_2O$ (gelöst)	CyNa	49	—	—	—	+ 2 900
Quecksilbercyanid	C (Diamant) + N + ½Hg	Cy $Hg_{1/2}$	126	—	—	— 25 600	— 27 100
	Cy (Gas) + ½Hg (flüssig)	Cy $Hg_{1/2}$	126	—	—	+ 11 700	+ 10 200
	Cy (Gas) + ½Hg (Gas)	Cy $Hg_{1/2}$	126	—	—	+ 19 400	+ 17 900
	CyH (gelöst) + ½HgO (gefällt)	Cy $Hg_{1/2}$	126	—	—	—	+ 15 500
Silbercyanid	C (Diamant) + N + Ag	CNAg	134	—	—	— 34 000	—
	Cy + Ag	CyAg	134	—	—	+ 3 300	—
	CyH (gelöst) + $\frac{1}{2}Ag_2O$ (gefällt)	CyAg	134	—	—	—	+ 20 900
Kaliumcyanat	C (Diamant) + N + K + O	CNKO	84,1	—	—	+ 102 300	+ 97 100
	CyK + O	CyKO	84,1	—	—	+ 72 000	+ 69 700

3. Doppelcyanide:

Verbindung	Componenten	Formel	Aeq.	als Gas	flüssig	fest	gelöst
Ferrocyanwasserstoff	$3\,HCy$ (gelöst) + $\frac{1}{2}\,FeO$ (gefällt)	$Cy_3\,Fe_{1/2}\,H_2$	108	—	—	—	+ 12 300
	$\frac{1}{2}\,Fe + H_2 + 3\,Cy$	$Cy_3\,Fe_{1/2}\,H_2$	108	—	—	—	+ 53 600
Ferrocyankalium	$3\,HCy$ (gelöst) + K_2O (gelöst) + $\frac{1}{2}\,FeO$ (gefällt)	$Cy_3\,Fe_{1/2}\,K_2$	184,2	—	—	—	+ 39 300
	$Fe_{1/2} + K_2 + Cy_3$	$Cy_3\,Fe_{1/2}\,K_2$	184,2	—	—	+ 183 600	+ 186 300 (K Cy gelöst)
Berlinerblau (gefällt)	$9\,CyH$ (gelöst) + $\frac{3}{2}\,FeO$ (gefällt) + Fe_2O_3 (gefällt)	$Cy_9\,Fe_{7/2}$	430	—	—	+ 24 900	—
	$\frac{7}{2}\,Fe + Cy_9$	$Cy_9\,Fe_{7/2}$	430	—	—	+ 278 000	—
Kaliumquecksilbercyanid	$Hg_{1/2}Cy + KCy$	$Hg_{1/2}Cy, KCy$	191,1	—	—	+ 8 300	—
Kaliumsilbercyanid	$AgCy + KCy$	$AgCy, KCy$	199,1	—	—	+ 11 200	—

Bildungs- und Umsetzungswärme der Chlorsäure und Chlorate [1]).

Vorgang		Wärmeentwickelung
Cl_2 (Gas) + O_5 + H_2O + Wasser	= $2 ClO_3H$ (verdünnt) . .	— 24 000
Cl_2 + O_6 + H_2 + Wasser	= $2 ClO_3H$ „ . .	+ 45 000
$2 ClO_3H$ (verdünnt)	= $2 HCl$ (verdünnt) + O_6	+ 33 600
$KClO_3$ (fest)	= KCl (fest) + O_3 . . .	+ 11 000
$NaClO_3$	= $NaCl$ + O_3	+ 12 300
$Ba\frac{1}{2}ClO_3$	= $Ba\frac{1}{2}Cl$ + O_3	+ 12 600
Cl + O_3 + K	= ClO_3K (fest)	+ 94 600
Cl + O_3 + Na	= ClO_3Na (fest)	+ 85 400
beobachtet wurde bei 19°:		
$Ba(ClO_3)_2$ (gelöst) + $6 SO_2$ (gelöst) = $BaSO_4$ (gefällt)		
+ $2 HCl$ (verd.) + $5 H_2SO_4$ (verd.)		+ 428 600
H_2SO_4 (verdünnt) + $Ba(ClO_3)_2$ (gelöst)		+ 9 200

Bildungs- und Zersetzungswärme der Ueberchlorsäure und ihrer Salze [2]).

$Cl + O_4 + K = ClO_4K$ (fest)	+ 112 500
$Cl + O_4 + H = ClO_4H$ (flüssig)	+ 19 100
$Cl + O_4 + H$ + Wasser = ClO_4H (verdünnt)	+ 39 350
$Cl + O_4 + K$ + Wasser = ClO_4K (gelöst)	+ 100 400
$Cl + O_4 + Na = ClO_4Na$ (fest)	+ 100 200
$Cl + O_4 + Na$ + Wasser = ClO_4Na (gelöst)	+ 96 700
$Cl + O_4 + H_4 + N = ClO_4H, NH_3$ (fest)	+ 79 700
ClO_4H (flüssig) = HCl (Gas) + O_4	+ 2 900
„ = $Cl + \frac{7}{2}O + \frac{1}{2}H_2O$ (Gas)	+ 9 900
„ = $Cl + \frac{7}{2}O + \frac{1}{2}H_2O$ (flüssig)	+ 14 900
ClO_4H (verdünnt) = HCl (verdünnt) + O_4	0
ClO_4H (verdünnt) = Cl (Gas) + $\frac{7}{2}O + \frac{1}{2}H_2O$ (flüssig) . .	— 4 900
ClO_4K (fest) = KCl (fest) + O_4	— 7 500
ClO_4Na (fest) = $NaCl$ (fest) + O_4	— 3 000
$ClO_4Ba\frac{1}{2}$ (fest) = $\frac{1}{2}BaCl_2$ (fest) + O_4	— 1 100
$4 ClO_3K = 3 ClO_4K + KCl$ würde entwickeln	+ 63 000
ClO_4H, NH_3 (fest) = $Cl + O_2 + N + 2 H_2O$ (flüssig)	+ 58 300
„ = „ + $2 H_2O$ (Gas)	+ 38 300

[1]) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **10**, 381, 382, 383, 379, 380; Jahresber. für Chemie f. 1877, 107.

[2]) Berthelot, Compt. rend. 1881, **93**, 244.

Bildungswärme des Kaliumperchlorats[1]).

$Cl + O_4 + K = ClO_4K$ (fest)	+ 112 500

Dieselbe wurde abgeleitet aus der Wärmewirkung:

ClO_4K (fest) = KCl (fest) + O_4 (Gas) — 7 500

welche sich aus dem Unterschied der Verbrennungswärme der nämlichen Substanz durch freien Sauerstoff und durch Kaliumperchlorat ergab, und aus der Bildungswärme des Kaliumchlorids

K + Cl = KCl (fest) . . . + 105 000[2]).

Einwirkungswärme des Chlors auf Basen[3]).

Vorgang	Wärmeentwickelung
$3Cl_2 + 3K_2O$ (verd.) = $3ClOK$ (verd.) + $3KCl$ (verd.) . .	+ 76 200
$3Cl_2 + 3Na_2O$ „ = $3ClONa$ „ + $3NaCl$ „ . .	+ 75 900
$3Cl_2 + {}^3/_2BaO$ „ = $3ClOBa{}^1/_2$ „ + ${}^3/_2BaCl_2$ „ . .	+ 75 100
$3Cl_2 + 3K_2O$ „ = ClO_3K (gelöst) + $5KCl$ „ . .	+ 94 200
$3Cl_2 + 3Na_2O$ „ = ClO_3Na „ + $5NaCl$ „ . .	+ 94 200
$3Cl_2 + 3BaO$ „ = $ClO_3Ba{}^1/_2$ „ + ${}^5/_2BaCl_2$ „ . .	+ 95 000
$3Cl_2 + 3K_2O$ „ = $6KCl$ „ + O_3	+ 111 000
$3Cl_2 + 3Na_2O$ „ = $6NaCl$ „ + O_3	+ 110 000
$3Cl_2 + 3BaO$ „ = $3BaCl_2$ „ + O_3	+ 111 800
$3ClOK$ (gelöst) = ClO_3K „ + $2KCl$	+ 18 000
$3ClONa$ „ = ClO_3Na „ + $2NaCl$	+ 18 300
$3ClOBa{}^1/_2$ „ = $ClO_3Ba{}^1/_2$ „ + $BaCl_2$	+ 19 900

[1]) Berthelot und Vieille, Compt. rend. 1881, **93**, 290.

[2]) J. Thomsen, S. 451.

[3]) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **10**, 383, 384; Jahresber. für Chemie f. 1877, 107.

Bildungswärme der Jodsäure und Jodate[1]).

J_2 (fest) + O_5 (Wasser)	= JO_3H (verdünnt)	+ 45 200
J_2 (fest) + O_5	= J_2O_5 (wasserfrei)	+ 46 800
J_2 (Gas) + O_5	= J_2O_5 (fest)	+ 37 800
J_2 (fest) + O_6 + H_2 + Wasser	= 2 JO_3H (gelöst)	+ 114 200
J_2 (fest) + O_6 + H_2	= 2 JO_3H (krystall.)	+ 119 600
J_2O_5 (fest) + H_2O (fest)	= 2 JO_3H (krystall.)	+ 2 260
J_2O_5 (fest) + 2 JO_3H (fest)	= 2 JO_3H, J_2O_5	+ 1 240
JO_3H (gelöst)	= HJ + O_3	— 43 900
JO_3H (krystall.) + KOH (fest)	= JO_3K (krystall.) + H_2O (fest)	+ 31 500
JO_3K (krystall.) + JO_3H (fest)	= JO_3K, JO_3H (fest)	+ 3 100
J (fest) + O_3 + K	= JO_3K (fest)	+ 123 900
J (Gas) + O_3 + K	= JO_3K (fest)	+ 128 400
JO_3K (fest)	= KJ (fest) + O_3	— 44 100
JO_3K (gelöst)	= KJ (gelöst) + O_3	— 43 400

Vergleichung der Einwirkungswärme der Halogene auf Kali[2]).

3 Cl_2 (Gas) + 3 K_2O (verd.)	= 3 ClOK (gelöst) + 3 KCl (gelöst) .	+ 76 200
	= ClO_3K (gelöst) + 5 KCl (gelöst) .	+ 94 200
	= O_3 + 6 KCl (gelöst)	+ 111 000
3 Br_2 (Gas) + 3 K_2O (verd.)	= 3 BrOK (gelöst) + 3 KBr (gelöst) .	+ 57 600
	= BrO_3K (gelöst) + 5 KBr (gelöst) .	+ 54 000
	= O_3 + 6 KBr (gelöst)	+ 74 400
3 J_2 (Gas) + 3 K_2O (verd.)	= 3 JOK (gelöst) + 3 KJ (gelöst) .	+ 19 500
	= JO_3K (gelöst) + 5 KJ (gelöst) . .	+ 26 400
	= O_3 + 6 KJ (gelöst)	— 17 700

Vergleichung der Bildungs- und Umsetzungswärmen von Chloraten, Bromaten und Jodaten[3]).

J (Gas) + O_3 + K = JO_3K (fest) .	+ 128 400
Cl (Gas) + O_3 + K = ClO_3K (fest)	+ 94 600
Br (Gas) + O_3 + K = BrO_3K (fest)	+ 87 600
ClO_3K = KCl = O_3	+ 11 000
BrO_3K = KBr + O_3	+ 11 100
JO_3K = KJ + O_3	— 44 100

1) Berthelot, Compt. rend. 84, 734 bis 740; Jahresber. für Chemie f. 1877, 111.
2) Berthelot, Compt. rend. 84, 739; Jahresber. für Chemie f. 1877, 112.
3) Berthelot, Compt. rend. 84, 738; Jahresber. für Chemie f. 1877, 112.

Bildungswärme des Natriumcarbonats[1]).

Vorgang bei 400° unter Erglühen	Wärmeentwickelung
$Na_2O + CO_2 = NaCO_3$	+ 75 480

Einwirkung des salzsauren Trimethylamins auf Natriumcarbonat[2]).

C_3H_9NHCl (in 2 l) + $\frac{1}{2}CO_3Na_2$ (in 2 l)	— 1 170

Bildungswärme von Amalgamen[3]).

$Na + Hg = HgNa$	+ 10 300
$Na + Hg_6 = Hg_6Na$ (krystall.) . . .	+ 21 600
$K + Hg_{5/2} = Hg_{5/2}K$	+ 20 300
$K + Hg_{12} = Hg_{12}K$ (krystall.) . . .	+ 34 200

Bildungs- und Umwandlungswärme der Verbindung von Baryumhyperoxyd mit Wasserstoffhyperoxyd[4]).

BaO_2 (wasserfrei) + H_2O_2 (verd.) = BaO_2, H_2O (krystall.) . .	+ 10 200
BaO, H_2O (verd.) + H_2O_2 = BaO_2 (wasserfrei) + $2H_2O$ (Wasser)	+ 5 600
BaO, H_2O (verd.) + $2H_2O_2$ = $BaO_2, H_2O_2 + 2H_2O$ + Wasser	+ 15 800
$BaO_2, H_2O_2 = BaO_2, H_2O + O$	+ 14 200
$BaO_2, H_2O = BaO, H_2O + O$	+ 2 800

1) Beketoff, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, 2391 (Corresp.).

2) Berthelot, Compt. rend. 1880, **91**, 143.

3) Berthelot, Compt. rend. **88**, 1110, 1337, 1339; Jahresber. für Chemie f. 1879, 117.

4) Berthelot, Compt. rend. 1880, **90**, 334 bis 337.

Umsetzungswärme des Siliciumfluorids und des Borfluorids mit Wasser[1]).

Substanzmenge	Wärmeentwickelung
$Si Fl_4$ = 104 Gewthle. + Wasser*)	22 340
$Bo Fl_3$ = 68 Gewthle. + Wasser**)	24 510

*) Es bildet sich Kieselsäure und Fluorsiliciumwasserstoffsäure.
**) Es bildet sich Borsäure und Fluorwasserstoffsäure.

Bildungswärme des Kieselsäureäthers[2]).

$Si(C_2H_5O)_4$ aus reinem Alkohol und in Wasser gelöster Kieselsäure	— 11 500

Bildungswärme des Chloralhydrats und Chloralalkoholats[3]).

Bildung aus Chloral und Wasser oder Alkohol	Chloral-alkoholat	Chloral-hydrat
Feste Verbindung bei 14°	+ 14 400	+ 12 100
Flüssige Verbindung gegen 50°, nahe dem Schmelzpunkt	+ 9 800	+ 7 300
Flüssige Verbindung nahe dem Siedepunkt	+ 8 500	+ 6 200
Gasförmige Verbindung und Componenten b. 760 mm Druck	+ 1 600	+ 2 000*)

*) Vgl. die Ausführungen auf S. 134 bis 136, wonach der von Chloralhydrat gelieferte Dampf ein Gemenge von Chloral und Wasser ist, das Chloralhydrat sich beim Uebergange in Gasform vollständig spaltet, was nach S. 137 wohl auch für das Alkoholat gilt.

1) H. Hammerl, Compt. rend. 1880, **90**, 312.
2) J. Ogier, Compt. rend. **88**, 970; Jahresber. für Chemie f. 1879, 119.
3) Berthelot, Compt. rend. 1881, **92**, 831.

Bildungswärme des Glycolchlorhydrins aus Aethylenoxyd und Chlorwasserstoff[1]).

Vorgang	Wärmeentwickelung
C_2H_4O (Gas) + HCl (Gas) = C_2H_5ClO (flüssig) . . .	+ 36 000

XXVI. Thermochemische Daten.

In den letzten Kapiteln XXIII, XXIV, XXV sind zahlreiche Werthe verzeichnet von Lösungswärmen, Neutralisationswärmen, Verbrennungs-, Bildungs- und Umsetzungswärmen. Die Auffindung der die einzelnen Verbindungen betreffenden Wärmeentwickelungen wird durch das am Schlusse dieses Werkes beigegebene alphabetische Sachregister erleichtert. Zur besseren Uebersicht über die Verbindungen der einzelnen Elemente folgen nachstehend in den vorausgegangenen Kapiteln grösstentheils noch nicht aufgeführte

1. Thermochemische Daten[2]), nach den Verbindungen der überschriebenen Elemente geordnet.

1. Wasserstoff und Sauerstoff.

	Reaction	Wärmeentwickelung	Erklärungen
Wasser . .	(H_2, O)	68 360 cal	
	Mol. Verdampfungswärme bei 100°	9 660	Regnault
	Mol. Schmelzwärme	1 440	Bunsen
Hydroxyl .	(H_2, O_2, Aq)	45 290	
	(H_2O, O)	— 23 070	
	(H_2O_2Aq, H_2)	91 430	

[1]) Compt. rend. 1881, **93**, 187.

[2]) J. Thomsen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, 1533; 1880, 498 bis 500. Journ. prakt. Chem. 1875, (2) **11**, 133 bis 185; 1879, (2) **19**, 1 bis 21; 1880, (2) **21**, 38 bis 73, 449 bis 478.

Bildungswärme der Oxyde der Metalle und deren Hydrate[1]).

Reaction	Wärmeentwickelung	Reaction	Wärmeentwickelung
(K_2, O, Aq)	164 560 cal	(K, O, H, Aq)	116 460 cal
(Na_2, O, Aq)	155 260	(Na, O, H, Aq)	111 810
(Li_2, O, Aq)	166 520	(Li, O, H, Aq)	117 440
(Tl_2, O, Aq)	39 160	(Tl, O, H, Aq)	53 760
(Ba, O, Aq)	158 260	(Ba, O_2, H_2, Aq)	226 620
(Sr, O, Aq)	157 780	(Sr, O_2, H_2, Aq)	226 140
(Ca, O, Aq)	149 460	(Ca, O_2, H_2, Aq)	217 820
(K_2, O, H_2O)	139 640	(Tl_2, O)	42 240
(Na_2, O, H_2O)	135 700	(Hg_2, O)	42 200
(Tl_2, O, H_2O)	45 470	(Cu_2, O)	40 810
(Ba, O, H_2O)	148 000	(Ag_2, O)	5 900
(Sr, O, H_2O)	148 140	(Ba, O)	130 380
(Ca, O, H_2O)	146 460	(Sr, O)	130 980
(Mg, O, H_2O)	148 960	(Ca, O)	131 360
(Mn, O, H_2O)	94 770	(Pb, O)	50 300
(Zn, O, H_2O)	82 680	(Cu, O)	37 160
(Sn, O, H_2O)	68 090	(Hg, O)	30 660
(Fe, O, H_2O)	68 280	$(Al_2, O_3, y H_2O)$	388 800
(Cd, O, H_2O)	65 680	$(Fe_2, O_3, y H_2O)$	191 130
(Co, O, H_2O)	63 400	$(Co_2, O_3, y H_2O)$	149 300
(Ni, O, H_2O)	60 840	$(Ni_2, O_3, y H_2O)$	120 380
(Cu, O, H_2O)	37 520	$(Tl_2, O_3, y H_2O)$	86 010
(Pd, O, H_2O)	22 710	$(Au_2, O_3, y H_2O)$	— 13 190
(Sn, O_2, H_2O)	133 490	(As_2, O_3)	154 590
(Mn, O_2, H_2O)	116 280	(As_2, O_5)	219 380
(Pd, O_2, H_2O)	30 430		
		(P_2, O_5, Aq)	405 500
(P, O_4, H_3) (kryst.)	302 600	(P_2, O_3, Aq)	250 060
(P, O_3, H_3) (kryst.)	227 700	(P_2, O, Aq)	74 520
(P, O_2, H_3) (kryst.)	139 970	(As_2, O_5, Aq)	225 380
(As, O_4, H_3) (kryst.)	215 630	(As_2, O_3, Aq)	147 030

[1]) Bei der Berechnung der Bildungswärme der Hydrate und Anhydride der Alkalien und alkalischen Erden ist die von Berthelot angegebene Lösungswärme derselben (siehe S. 346) benutzt worden.

2. Chlor.

	Reaction	Wärme-entwickelung	Erklärungen
Unterchlorige Säure	(Cl_2, O)	— 18 040	Gasförmiges Anhydrid.
	(Cl_2O, Aq)	+ 9 440	Absorptionswärme.
	(Cl_2, O, Aq)	— 8 600	
	(Cl, O, H, Aq)	+ 29 880	
	$(Cl\,O\,H\,Aq, Na\,O\,H\,Aq)$	+ 9 980	Neutralisation.
	$(2\,Na\,O\,H\,Aq, Cl_2, O)$	+ 11 360	
Chlorsäure	(Cl_2, O_5, Aq)	— 20 480	Bildung des Anhydrids in wässeriger Lösung.
	(Cl, O_3, H, Aq)	+ 23 940	
	$(K\,O\,H\,Aq, Cl\,O_3\,H\,Aq)$	+ 13 760	Neutralisationswärme.
	$(K\,Cl, O_3)$	— 9 770	
	(K, Cl, O_3)	+ 95 840	Kryst. $Cl\,O_3\,K$.
	$(K\,Cl\,O_3, Aq)$	— 10 040	Lösungswärme.
	$(H\,Cl\,Aq, O_3)$	— 15 380	Oxydation von $H\,Cl$ in wässeriger Lösung.
	$(K\,Cl\,Aq, O_3)$	— 15 370	Oxydation von $K\,Cl$ in wässeriger Lösung.
Chlorwasserstoff	(Cl, H)	+ 22 000	Gasförmige Säure.
	$(Cl\,H, Aq)$	+ 17 320	Absorption derselben.
	(Cl, H, Aq)	+ 39 320	
	$(Cl\,H\,Aq, K\,O\,H\,Aq)$	+ 13 750	

Bildungswärme der Chlorverbindungen der Metalle, Lösungswärme derselben und Bildungswärme der Verbindungen in wässeriger Lösung.

Reaction	Bildungswärme der Verbindung	Lösungswärme der Verbindung	Bildungswärme in wässeriger Lösung
(K_2, Cl_2)	211 220 cal	— 8 880	202 340 cal
(Na_2, Cl_2)	195 380	— 2 360	193 020
(Li_2, Cl_2)	187 620	+ 16 880	204 500
(Ba, Cl_2)	194 250	+ 2 070	196 320
$(Ba, Cl_2, 2 H_2O)$	201 250	— 4 930	
(Sr, Cl_2)	184 550	+ 11 140	195 690
$(Sr, Cl_2, 6 H_2O)$	203 190	— 7 500	
(Ca, Cl_2)	170 230	+ 17 410	187 640
$(Ca, Cl_2, 6 H_2O)$	191 980	— 4 340	
(Mg, Cl_2)	151 010	+ 35 920	186 930
$(Mg, Cl_2, 6 H_2O)$	183 980	+ 2 950	
(Al_2, Cl_6)	321 870	+ 153 690	475 560
(Mn, Cl_2)	111 990	+ 16 010	128 000
$(Mn, Cl_2, 4 H_2O)$	126 460	+ 1 540	
(Zn, Cl_2)	97 210	+ 15 630	112 840
(Cd, Cl_2)	93 240	+ 3 010	96 250
$(Cd, Cl_2, 2 H_2O)$	95 490	+ 760	
(Fe, Cl_2)	82 050	+ 17 900	99 950
$(Fe, Cl_2, 4 H_2O)$	97 200	+ 2 750	
(Fe_2, Cl_6)	192 060	+ 63 360	255 420
(Co, Cl_2)	76 480	+ 18 340	94 820
$(Co, Cl_2, 6 H_2O)$	97 670	— 2 850	
(Ni, Cl_2)	74 530	+ 19 170	93 700
$(Ni, Cl_2, 6 H_2O)$	94 860	— 1 160	
(Cu_2, Cl_2)	65 760	—	—
(Cu, Cl_2)	51 630	+ 11 080	62 710
$(Cu, Cl_2, 2 H_2O)$	58 500	+ 4 210	
(Pb, Cl_2)	82 770	— 6 800	75 970
(Hg_2, Cl_2)	82 550	—	—
(Hg, Cl_2)	63 160	— 3 300	59 860

Reaction	Bildungswärme der Verbindung	Lösungswärme der Verbindung	Bildungswärme in wässeriger Lösung
($Hg, Cl_2, 2KCl, H_2O$) . .	69 290 cal	— 16 390	52 900 cal
(Tl_2, Cl_2)	97 160	— 20 200	76 960
(Ag_2, Cl_2)	58 760	—	—
(Au_2, Cl_2)	11 620	—	—
(Au, Cl_3)	22 810	+ 4 450	} 27 260
($Au, Cl_3, 2H_2O$)	28 950	— 1 690	}
($Au, Cl_4, H, 4H_2O$) . . .	76 940	— 5 830	71 110
(Sn, Cl_2)	80 790	+ 350	} 81 140
($Sn, Cl_2, 2H_2O$)	86 510	— 5 370	}
($Sn, Cl_2, 2KCl, H_2O$) . .	85 680	— 13 420	72 260
(Sn, Cl_4)	127 240	+ 29 920	157 160
($Sn, Cl_4, 2KCl$)	151 400	— 3 380	148 020
($Pd, Cl_2, 2KCl$)	52 670	— 13 630	39 040
($Pd, Cl_4, 2KCl$)	79 060	— 15 000	64 060
($Pt, Cl_2, 2KCl$)	45 170	— 12 220	32 950
($Pt, Cl_2, 2AmCl$)	42 550	— 8 480	34 070
($Pt, Cl_4, 2KCl$)	89 500	— 13 760	75 740
($Pt, Cl_4, 2NaCl$)	73 720	+ 8 540	} 82 260
($Pt, Cl_4, 2NaCl, 6H_2O$) .	92 890	— 10 630	}
(NH_3, H, Cl)	63 910	— 3 880	60 030

3. Brom.

	Reaction	Wärme-entwickelung	Erklärungen
Bromsäure .	(Br_2, O_5, Aq)	— 43 520	Bildung des Anhydrids in wässeriger Lösung
	(Br, O_3, H, Aq) . . .	+ 12 420	Bildung der gelösten Säure aus d. Elementen
	($BrHAq, O_3$)	— 15 960	Oxydationswärme des HBr
	($KOHAq, BrO_3HAq$)	+ 13 750	Neutralisationswärme
Bromwasserstoff	(Br_2, Aq)	1 080	Lösungswärme des Broms
	(Br, H)	+ 8 440	Gasförmige Säure
	(BrH, Aq)	19 940	
	(Br, H, Aq)	28 380	
	($BrHAq, KOHAq$) .	13 750	

Bildungswärme der Bromverbindungen der Metalle, Lösungswärme derselben und Bildungswärme der Verbindungen in wässeriger Lösung.

Reaction	Bildungswärme der Verbindung	Lösungswärme der Verbindung	Bildungswärme in wässeriger Lösung
(K_2, Br_2)	190 620	— 10 160	180 460
(Na_2, Br_2)	171 540	— 380	171 160
$(Na_2, Br_2, 4H_2O)$	180 580	— 9 420	
(Li_2, Br_2)	—	—	182 620
(Ba, Br_2)	169 460	+ 4 980	174 440
$(Ba, Br_2, 2H_2O)$	178 570	— 4 130	
(Sr, Br_2)	157 700	+ 16 110	173 810
$(Sr, Br_2, 6H_2O)$	181 010	— 7 200	
(Ca, Br_2)	141 250	+ 24 510	165 760
$(Ca, Br_2, 6H_2O)$	166 850	— 1 090	
(Mg, Br_2)	—	—	165 050
(Al_2, Br_6)	239 320	+ 170 600 *)	409 920
(Mn, Br_2)	—	—	106 120
(Zn, Br_2)	75 930	+ 15 030	90 960
(Cd, Br_2)	73 930	+ 440	74 370
$(Cd, Br_2, 4H_2O)$	81 660	— 7 290	
(Fe, Br_2)	—	—	78 070
(Co, Br_2)	—	—	72 940
(Ni, Br_2)	—	—	71 820
(Cu_2, Br_2)	49 970	—	—
(Cu, Br_2)	32 580	+ 8 250	40 830
(Pb, Br_2)	64 450	— 10 040	54 410
(Hg_2, Br_2)	68 290	—	—
(Hg, Br_2)	50 550	—	—
$(Hg, Br_2, 2KBr)$	51 780	— 9 750	42 030
(Tl_2, Br_2)	82 590	—	—
(Tl_2, Br_6)	—	—	112 350
(Ag_2, Br_2)	45 400	—	—
(Au_2, Br_2)	— 160	—	—
(Au, Br_3)	+ 8 845	— 3 760	5 085
$(Au, Br_4, H, 5H_2O)$	52 560	— 11 400	41 160
$(Pt, Br_2, 2KBr)$	32 310	— 10 630	21 680
$(Pt, Br_4, 2KBr)$	59 260	— 12 260	47 000
$(Pt, Br_4, 2NaBr)$	46 790	+ 9 990	56 780
$(Pt, Br_4, 2NaBr, 6H_2O)$	65 330	— 8 550	
(NH_3, H, Br)	53 470	— 4 380	49 090
(H, Br)	8 440	+ 19 940	28 380

*) Dieser Werth ist aus Berthelot's Resultaten entlehnt.

Die Werthe beziehen sich alle auf flüssiges Brom; wünscht man Werthe für die Reaction von Bromwasser auf die Metalle, dann sind dieselben um 1020 cal pro Molekül Brom kleiner als diejenigen der Tafel, indem $(Br_2, Aq) = 1020$ cal ist.

4. Jod.

	Reaction	Wärmeentwickelung	Erklärungen
Jodsäure	(J_2, O_5)	+ 44 860	Bildung des Anhydrids aus den Elementen.
	(J_2, O_5, Aq)	+ 43 070	desgl. in wässeriger Lösung.
	$(J_2 O_5, Aq)$	— 1 790	Latente Lösungswärme.
	(J, O_3, H)	+ 57 880	Bildung der Säure aus den Elementen.
	(J, O_3, H, Aq)	+ 55 710	desgl. in wässeriger Lösung.
	$(J O_3 H, Aq)$	— 2 170	Latente Lösungswärme.
	$(J_2 O_5, H_2 O)$	+ 2 540	Hydratbildung aus dem Anhydrid.
	$(J H Aq, O_3)$	+ 42 540	Oxydation von wässeriger Jodwasserstoffsäure.
	$(K O H Aq, J O_3 H Aq)$	+ 13 810	Neutralisationswärme.
Ueberjodsäure	(J, O_6, H_5)	+ 185 780	Bildung des Anhydrids aus den Elementen.
	$(J O_6 H_5, Aq)$	— 1 380	Latente Lösungswärme.
	(J, O_6, H_5, Aq)	+ 184 400	Hydrat in wässeriger Lösung.
	(J, O_4, H, Aq)	+ 47 680	Hydrat aus den Elementen gebildet.
	$(J H Aq, O_4)$	+ 34 510	Oxydation von J H Aq.
	$(J O_6 H_5 Aq, K O H Aq)$	+ 5 150	Neutralisation.
	$(J O_6 H_5 Aq, 2 K O H Aq)$	+ 26 590	Neutralisation.
Jodwasserstoff	(H, J)	— 6 040	Gasförmige Säure.
	$(H J, Aq)$	19 210	
	(H, J, Aq)	13 170	
	$(H J Aq, K O H Aq)$	13 680	

Bildungswärme der Jodverbindungen der Metalle, Lösungswärme derselben und Bildungswärme der Verbindungen in wässeriger Lösung.

Reaction	Bildungswärme der Verbindung	Lösungswärme der Verbindung	Bildungswärme in wässeriger Lösung
(K_2, J_2)	160 260	— 10 220	150 040
(Na_2, J_2)	138 160	+ 2 440	140 600
$(Na_2, J_2, 4 H_2O)$	148 620	— 8 020	
(Li_2, J_2)	—	—	152 200
$(Ba, J_2, 7 H_2O)$	150 870	— 6 850	144 020
(Sr, J_2)	—	—	143 390
(Ca, J_2)	—	—	135 340
(Al_2, J_6)	140 660	+ 178 000[1]	318 660
(Mg, J_2)	—	—	134 630
(Mn, J_2)	—	—	75 700
(Zn, J_2)	49 230	+ 11 310	60 540
(Cd, J_2)	44 910	— 960	43 950
(Fe, J_2)	—	—	47 650
(Co, J_2)	—	—	42 520
(Ni, J_2)	—	—	41 400
(Cu_2, J_2)	32 520	—	—
(Pb, J_2)	39 670	—	—
(Hg_2, J_2)	48 440	—	—
(Hg, J_2)	34 310	—	—
$(Hg, J_2, 2 KJ)$	37 350	— 9 810	27 540
(Tl_2, J_2)	60 360	—	—
(Ag_2, J_2)	27 600	—	—
(Au_2, J_2)	— 11 040	—	—
(Pd, J_2, H_2O)	+ 18 180	—	—
(NH_3, H, J)	37 420	— 3 550	33 870
(H, J)	— 6 040	+ 19 210	13 170

Sämmtliche Werthe beziehen sich auf krystallisirtes Jod.

[1]) Dieser Werth ist von Berthelot gemessen.

Bildung der Metallhaloïdwasserstoffsäuren.

Reaction	Wärmeentwickelung
$(Hg, Cl_2, 2\,HCl\,Aq)$. . .	61 780
$(Hg, Br_2, 2\,HBr\,Aq)$. .	52 190
$(Hg, J_2, 2\,HJ\,Aq)$	37 760
$(Sn, Cl_2, 2\,HCl\,Aq)$. . .	81 000
$(Sn, Cl_4, 2\,HCl\,Aq)$. . .	157 000
$(Pd, Cl_2, 2\,HCl\,Aq)$. . .	47 920
$(Pd, Cl_4, 2\,HCl\,Aq)$. . .	72 940
$(Pt, Cl_2, 2\,HCl\,Aq)$. . .	41 830
$(Pt, Br_2, 2\,HBr\,Aq)$. . .	31 840
$(Pt, Cl_4, 2\,HCl\,Aq)$. . .	84 620
$(Pt, Br_4, 2\,HBr\,Aq)$. . .	57 160
$(Au, Cl_3, HCl\,Aq)$	31 795
$(Au, Br_3, HBr\,Aq)$. . .	12 785

Diese Tabelle enthält die Bildungswärme der Wasserstoffsäuren RCl_4H, RCl_4H_2, RCl_6H_2 u. s. w., und zwar entspricht die beigefügte Wärmeentwickelung der Bildung der Säure aus Metall, Chlor, Brom oder Jod und einer wässerigen Lösung der entsprechenden Chlor- oder Bromwasserstoffsäure. Wird z. B. Quecksilber in Bromwasserstoffsäure unter Zusatz von Brom gelöst, dann bildet sich eine wässerige Lösung von $HgBr_4H_2$ unter einer Wärmeentwickelung von 52 190 cal. Dieselbe Lösung bildet sich selbstverständlich beim Auflösen von Quecksilberbromid in Bromwasserstoffsäure; die Wärmeentwickelung ist aber dann eine andere, nämlich um die Bildungswärme des Quecksilberbromids geringer, denn es ist:

$$(Hg, Br_2, 2\,HBr\,Aq) = (Hg, Br_2) + (HgBr_2, 2\,HBr\,Aq).$$

Da die Grösse (Hg, Br_2) nach S. 453 bekannt ist, nämlich 50 550 cal beträgt, so wird die Wärmeentwickelung beim Auflösen des Bromids in Bromwasserstoffsäure 1640 cal. In derselben Weise findet man:

$$(HgCl_2, 2\,HCl\,Aq) = -\ 1380\ \text{cal}$$
$$(HgBr_2, 2\,HBr\,Aq) = +\ 1640$$
$$(HgJ_2, 2\,HJ\,Aq) = +\ 3450$$
$$(AuCl_3, HCl\,Aq) = +\ 8980$$
$$(AuBr_2, HBr\,Aq) = +\ 3940$$

In ähnlicher Weise berechnet man auch die Wärmeentwickelung bei der Einwirkung wässeriger Lösungen der beiden Körper, indem z. B.:

$$(Au, Cl_3, HCl\,Aq) = (Au, Cl_3, Aq) + (Au\,Cl_3\,Aq, HCl\,Aq)$$

ist. Da die zweite Grösse nach S. 452 bekannt ist und 27 260 cal beträgt, so wird

$$(Au\,Cl_3\,Aq, HCl\,Aq) = 4535 \text{ cal, u. s. w.}$$

5. Schwefel.

	Reaction	Wärmeentwickelung	Erklärungen
Schweflige Säure	(SO_2, Aq)	7 700	Gasförmige Säure.
	(SO_2, Aq)	1 500	Condensirte Säure.
	(S, O_2)	71 070	Favre u. Silbermann.
	(S, O_2, Aq)	78 770	
	$(SO_2\,Aq, 2\,Na\,OH\,Aq)$	28 970	
Schwefelsäure	(SO_2, O)	32 160	SO_3 wird flüssiges Anhydrid.
	(SO_2, O, Aq)	71 330	
	$(SO_2\,Aq, O)$	63 630	
	(SO_2, O_2, H_2)	121 840	
	(SO_3, H_2O)	21 320	SO_4H_2 wird flüssiges Hydrat.
	(SO_4H_2, Aq)	17 850	
	(SO_3, Aq)	39 170	Flüssiges Anhydrid.
	(S, O_3)	103 230	Unter der Voraussetzung, dass $(S, O_2) = 71\,070$ cal.
	(S, O_4, H_2)	192 910	
	(S, O_4, H_2, Aq) . . .	210 760	
	$(SO_3\,Aq, 2\,Na\,OH\,Aq)$	31 380	
Unterschwefelsäure	$(2\,SO_2, O, Aq)$	68 950	
	$(2\,SO_2\,Aq, O)$	53 550	
	$(SO_3\,Aq, SO_2\,Aq)$. .	— 10 080	Wenn $S_2O_5\,Aq$ sich bildet.
	(S_2, O_5, Aq)	211 090	Wenn $(S, O_2) = 71\,070$ cal.
	(S_2, O_6, H_2, Aq) . . .	279 450	
	$(S_2O_5\,Aq, 2\,Na\,OH\,Aq)$	27 070	
Unterschweflige Säure	(SO_2, S, Aq)	— 1 570	
	$(SO_2\,Aq, S)$	— 9 270	
	$(S_2O_2\,Aq, O_4)$	215 300	
	(S_2O_2, Aq)	69 500	Wenn $(S, O_2) = 71\,070$ cal.
	$(S_2, O_3, H_2\,Aq)$. . .	137 860	

	Reaction	Wärmeentwickelung	Erklärungen
Tetrathionsäure	$(2SO_2, O, S_2, Aq)$. .	62 820	
	$(2SO_2Aq, O, S_2)$. . .	47 420	
	(S_4, O_5, Aq)	204 960	Wenn $(S, O_2) = 71\,070$ cal.
	(S_4, O_6, H_2, Aq) . . .	273 320	
Schwefelwasserstoff	(S, H_2)	4 510	
	(SH_2, Aq)	4 750	
	(S, H_2, Aq)	9 260	
	$(SH_2Aq, NaOHAq)$.	7 740	

Bildungswärme der Schwefelmetalle.

Reaction	Wärmeentwickelung	Reaction	Wärmeentwickelung
(K_2, S, Aq)	113 260 cal	(K, S, H, Aq)	65 100 cal
(Na_2, S, Aq)	103 960	(Na, S, H, Aq)	60 450
(Li_2, S, Aq)	115 220	(Li, S, H, Aq)	66 080
(Ba, S, Aq)	107 130	(Ba, S_2, H_2, Aq)	124 160
(Sr, S, Aq)	106 650	(Sr, S_2, H_2, Aq)	123 680
(Ca, S, Aq)	98 330	(Ca, S_2, H_2, Aq)	115 360
(H_2, S, Aq)	9 260	(Mg, S_2, H_2, Aq)	114 800
		(NH_3, S, H_2, Aq)	23 890
(Mn, S, yH_2O)	46 370	(Tl_2, S)	21 630
(Zn, S, yH_2O)	41 550	(Pb, S)	20 400
(Cd, S, yH_2O)	33 950	(Cu_2, S)	20 240
(Fe, S, yH_2O)	23 750	(Hg, S)	16 860
(Co, S, yH_2O)	21 710	(Ag_2, S)	5 310
(Ni, S, yH_2O)	19 370	(H_2, S)	4 510

6. Selen.

	Reaction	Wärmeentwickelung	Erklärungen
Selenige Säure	(Se, O_2)	57 710	Krystall. Anhydrid.
	$(Se O_2, Aq)$	— 920	
	(Se, O_2, Aq)	56 790	
	$(Se O_2 Aq, 2 Na O H Aq)$	27 020	
Selensäure	(Se, O_3, Aq)	77 240	
	$(Se O_2, O, Aq)$	19 530	
	$(Se O_2 Aq, O)$	20 450	
	$(Se O_3 Aq, 2 Na O H Aq)$	30 390	

7. Tellur.

Tellurige Säure	(Te, O_2, H_2O)	81 190	
Tellursäure	$(Te O_2 Aq, O)$	25 850	
	(Te, O_3, Aq)	107 040	

8. Stickstoff.

Ammoniak und Ammoniaksalze	(N, H_3)	11 890	
	$(N H_3, Aq)$	8 440	
	(N, H_3, Aq)	20 330	
	$(2 N H_3, Aq, S O_4 H_2 Aq)$	28 150	
	$(N H_3 Aq, S O_4 H_2 Aq)$	13 370	
	$(N H_3 Aq, H Cl Aq)$	12 270	
	$(N H_3 Aq, H_2 S Aq)$	6 190	
	$(2 N H_3, H_2 S O_4)$	65 250	
	$(N H_3, H N O_3)$	34 660	
	$(N H_3, H Cl)$	41 910	
	$(N H_3, H Br)$	45 030	
	$(N H_3, H J)$	43 460	
	$(N H_3, H_2 S)$	22 630	
	(N_2, H_4, O_3)	88 060	
	(N_2, H_4, O_2)	64 950	
	(N, H_4, Cl)	75 800	
	(N, H_4, Br)	65 360	
	(N, H_4, J)	49 310	
	(N, H_5, S)	39 030	

	Reaction	Wärmeentwickelung	Erklärungen
Oxyde und Säuren des Stickstoffs	(N_2, O)	— 18 320	
	$(N, N O)$	+ 3 255	
	$(N_2 O, 2 H_2 O)$	— 30 260	
	(N, O)	— 21 575	
	$(N_2 O, O)$	— 24 830	
	(N_2, O_3, Aq)	— 6 820	
	(N_2, O_2, O, Aq)	+ 36 330	
	(N, O_2, H, Aq)	+ 30 770	
	$(N O, O, H, Aq)$	+ 52 345	
	$(N_2, 2 H_2 O)$	— 71 770	
	(N, O_2)	— 2 005	
	$(N O, O)$	+ 19 570	
	$(N O_2, Aq)$	+ 7 755	
	(N_2, O_5, Aq)	+ 29 820	
	$(N_2 O, O_4, Aq)$	+ 48 140	
	$(N_2 O_2, O_3, Aq)$	+ 72 970	
	$(N_2 O_4, O, Aq)$	+ 33 830	
	(N, O_3, H)	+ 41 510	
	$(N O, O_2, H)$	+ 63 085	
	$(N O_2, O, H)$	+ 43 515	
	$(N_2 O_4, O, H_2 O)$	+ 18 670	
	$(N O_3 H, Aq)$	+ 7 580	
	(N, O_3, H, Aq)	+ 49 090	
	$(N O, O_2, H, Aq)$	+ 70 665	
	$(N O_2, O, H, Aq)$	+ 51 095	
	$(N O_2 H Aq, O)$	+ 18 320	
Nitrate	(K, N, O_3)	+ 119 480	
	(Na, N, O_3)	+ 111 250	
	(Li, N, O_3)	+ 111 620	
	(Tl, N, O_3)	+ 58 150	
	(Ag, N, O_3)	+ 28 740	
	(Ba, N_2, O_6)	+ 225 740	
	(Sr, N_2, O_6)	+ 219 850	
	(Ca, N_2, O_6)	+ 203 230	
	$(Pb, N_2 O_6)$	+ 105 500	

9. Kohlenstoff.

	Reaction	Wärmeentwickelung	Erklärungen
Kohlenoxyd und Kohlensäure	(C O, O)	68 370	
	(C O_2, Aq)	5 880	
	(C O, O, Aq) . . .	74 250	
	(C, O_2)	96 960	Favre u. Silbermann für Holzkohle (S. 395).
	(C, O)	28 590	
Sumpfgas, Aethylen und Acetylen	(C H_4, O_4)	213 530	
	(C_2 H_4, O_6)	334 800	
	(C_2 H_2, O_5)	310 570	
	(C, H_4)	20 150	
	(C_2, H_4)	— 4 160	
	(C_2, H_2)	— 48 290	

10. Phosphor.

	Reaction	Wärmeentwickelung	Erklärungen
Phosphorsäure	(P, O_4, H_3)	+ 302 600	krystallisirte Säure.
	„	+ 300 080	geschmolzene Säure.
	(P, O_4, H_3, Aq) . .	+ 305 290	gelöste Säure.
	(P O_4 H_3, Aq) . .	+ 2 690	krystallisirte Säure } Lösungswärme.
		+ 5 210	geschmolz. Säure } Lösungswärme.
Unterphosphorige Säure	(P, O_2, H_3)	+ 139 970	krystallisirte Säure.
	„	+ 137 660	geschmolzene Säure.
	(P, O_2, H_3, Aq) . .	+ 139 800	gelöste Säure.
	(P O_2 H_3, Aq) . .	— 170	krystallisirte Säure } Lösungswärme.
		+ 2 140	geschmolz. Säure } Lösungswärme.
Phosphorige Säure	(P, O_3, H_3)	+ 227 700	krystallisirte Säure.
	„	+ 224 630	geschmolzene Säure.
	(P, O_3, H_3, Aq) . .	+ 227 570	gelöste Säure.
	(P O_3 H_3, Aq) . .	— 130	krystallisirte Säure } Lösungswärme.
		+ 2 940	geschmolz. Säure } Lösungswärme.

11. Arsen.

	Reaction	Wärmeentwickelung	Erklärungen
Arsensäure	(As_2, O_5)	+ 219 400	Anhydrid.
	$(As_2O_5, 2H_2O)$	+ 4 710	Hydratbildung.
	$(As_2O_5, 3H_2O)$	+ 6 800	
	(As_2, O_5, Aq)	+ 225 400	Gelöste Säure.
	(As, O_4, H_3, Aq)	+ 215 240	
	(As_2O_3Aq, O_2)	+ 78 360	
	(As_2O_5, Aq)	+ 6 000	Lösungswärmen.
	(AsO_4H_3, Aq)	— 400	
	$(As_2O_7H_4, Aq)$	+ 1 300	
Arsenige Säure	(As_2, O_3)	+ 154 590	Anhydrid.
	(As_2, O_3, Aq)	+ 147 040	Gelöste Säure.
	(As_2O_3, Aq)	— 7 550	Lösungswärme.
	(AsO_4H_3, Aq)	— 400	

12. Lithium.

Wässerige Lösungen	(Li, O, H, Aq)	117 440	Hydrat.
	(Li_2, O, Aq)	166 520	Oxyd.
	(Li_2, O, SO_3Aq)	197 810	Sulfat.
	(Li, Cl, Aq)	102 250	Chlorid.
	$(LiCl, Aq)$	8 440	Lösungswärme.
Festes Salz	(Li, Cl)	93 810	Wasserfreies Salz.

13. Natrium.

	(Na, O, H)	102 030	Hydrat.
Wässerige Lösungen	(Na, O, H, Aq)	111 810	Hydrat.
	(Na, S, H, Aq)	60 450	Sulfhydrat.
	(Na_2, O, Aq)	155 260	Natron.
	(Na_2, O, SO_3Aq)	186 640	Sulfat.
	(Na, O, Cl, Aq)	83 310	Unterchlorigsaures Salz.
	(Na, Cl, Aq)	96 510	Chlorid.
	(Na, Br, Aq)	85 580	Bromid.
	(Na, J, Aq)	70 300	Jodid.
Krystallisirte Salze	(Na, Cl)	97 690	Chlorid.
	(Na, Br)	85 730	Bromid.
	(Na, J)	69 080	Jodid.

14. Kalium.

	Reaction	Wärmeentwickelung	Erklärungen
	(K, O, H)	104 000	Hydrat.
Wässerige Lösungen	(K, O, H, Aq)	116 460	Hydrat.
	(K, S, H, Aq)	65 100	Sulfhydrat.
	(K_2, O, Aq)	164 560	Oxyd.
	(K_2, O, SO_3 Aq) . . .	195 850	Sulfat.
	(K, O_3, Cl, Aq) . . .	85 800	Chlorat.
	(K, Cl, Aq)	101 170	Chlorid.
	(K, Br, Aq)	90 230	Bromid.
	(K, J, Aq)	75 020	Jodid.
Krystall. Salze	(K, O_3, Cl)	95 840	Chlorat.
	(K, Cl)	105 610	Chlorid.
	(K, Br)	95 310	Bromid.
	(K, J)	80 130	Jodid.

15. Ammoniak, Ammonium.

Gas	(N, H_3)	26 710	Ammoniakgas.
Wässerige Lösungen	(N, H_3, Aq)	35 150	Ammoniakwasser.
	(N, H_4, O, H, Aq) . .	103 510	Hydrat.
	(N, H_4, S, H, Aq) . .	50 600	Sulfhydrat.
	(N, H_4, Cl, Aq) . . .	86 740	Chlorid.
	(N, H_4, Br, Aq) . . .	75 800	Bromid.
	(N, H_4, J, Aq)	60 580	Jodid.
Krystall. Salze	(N, H_4, S, H)	53 850	Sulfhydrat.
	(N, H_4, Cl)	90 620	Chlorid.
	(N, H_4, Br)	80 180	Bromid.
	(N, H_4, J)	64 130	Jodid.

16. Magnesium.

Feste Körper	(Mg, O, H_2O)	148 960	Oxydhydrat.
	(Mg, O_2, H_2)	217 320	Hydrat.
	(Mg, Cl_2)	151 010	Chlorid.
Lösungen	($MgCl_2$, Aq)	35 920	Lösungswärme.
	(Mg, Cl_2, Aq)	186 930	Chlorid.
	(Mg, O, SO_3 Aq) . . .	180 180	Sulfat.

17. Aluminium.

Reaction	Wärmeentwickelung
$(Al_2, O_3, 3H_2O)$	388 800
(Al, O_3, H_3)	296 940
(Al_2, Cl_6)	321 870
(Al_2Cl_6, Aq)	153 690
(Al_2, Cl_6, Aq)	475 560
$(Al_2, O_3, 3SO_3Aq)$. . .	451 770

18. Quecksilber.

	Reaction	Wärmeentwickelung	Erklärungen
Feste Körper	(Hg_2, O)	42 200	Oxydul.
	(Hg, O)	30 660	Oxyd.
	(Hg_2, Cl_2)	82 550	Chlorür.
	(Hg_2, Br_2)	68 290	Bromür.
	(Hg_2, J_2)	48 440	Jodür.
	(Hg, Cl_2)	63 160	Chlorid.
	(Hg, Br_2)	50 550	Bromid.
	(Hg, J_2)	34 310	Jodid.
	(Hg, Br_4, K_2)	242 400	Kaliumquecks.-Bromid.
Wässerige Lösungen	$(Hg_2O, 3NO_3HAq)$.	5 790	Neutralisation.
	$(Hg_2, O, 3NO_3HAq)$.	47 990	Oxydation.
	$(HgCl_2, Aq)$	— 3 300	Lösungswärme.
	$(HgBr_4K_2, Aq)$. . .	— 9 750	Lösungswärme.
	$(HgCl_2, K_2Cl_2Aq)$. .	— 1 380	Auflösung des Quecksilberhaloïds in einer Lösung des Kaliumhaloïds.
	$(HgBr_2, K_2Br_2Aq)$.	+ 1 640	Auflösung des Quecksilberhaloïds in einer Lösung des Kaliumhaloïds.
	(HgJ_2, K_2J_2Aq) . . .	+ 3 450	Auflösung des Quecksilberhaloïds in einer Lösung des Kaliumhaloïds.
	(Hg, Cl_2, Aq)	59 860	Gelöstes Chlorid.
	(HgO, Cl_2H_2Aq) . .	18 920	Neutralisation.

19. Mangan.

	Reaction	Wärmeentwickelung	Erklärungen
Feste Körper	(Mn, Cl_2)	111 990	Wasserfreies Chlorür.
	(Mn, O, H_2O)	94 770	Oxydulhydrat.
	(Mn, O_2, H_2O) . . .	116 280	Superoxydhydrat.
	(Mn_2, O_8, K_2)	389 650	Kaliumpermanganat.
	$(Mn, O_2, SO_2, 4H_2O)$.	190 810	Kryst. Sulfat aus Metall, Sauerstoff, schwefeliger Säure und Wasser.
	$(Mn, O_2, SO_2, 5H_2O)$.	192 540	
Lösungen . .	$(MnCl_2, Aq)$	16 010	Lösungsw. des Chlorürs.
	$(MnSO_4 4H_2O, Aq)$.	1 770	„ d. Sulfats mit $4H_2O$
	$(MnSO_4 5H_2O, Aq)$.	40	„ „ „ „ $5H_2O$
	$(Mn_2O_8K_2, Aq)$. . .	— 20 790	„ des $Mn_2O_8K_2$.
	$(Mn(OH)_2, SO_3Aq)$.	26 480	Neutralisationswärme des Oxydulhydrats.
	$(Mn(OH)_2, H_2Cl_2Aq)$.	22 950	
	(Mn, O, SO_3Aq) . . .	121 250	Sulfat in wäss. Lösung.
	(Mn, Cl_2, Aq)	128 000	Chlorür.
	$(2Mn(OH)_2, O_5, 2KOHAq)$. .	14 760	$Mn_2O_8K_2$ aus Oxydulhydrat gebildet.
	$(2Mn(OH)_2O, O_3, 2KOHAq)$.	— 28 260	$Mn_2O_8K_2$ aus Hyperoxydhydrat gebildet.

20. Zink.

	Reaction	Wärmeentwickelung	Erklärungen
Feste Körper	(Zn, O)	85 430	Zinkoxyd.
	(Zn, O, H_2O)	82 680	Zinkoxydhydrat.
	(Zn, Cl_2)	97 210	Zinkchlorid.
	$(Zn, O_2, SO_2, 7H_2O)$.	181 660	Zinksulfat.
Lösungen	$(ZnCl_2, Aq)$	15 630	Lösungsw. des Chlorids.
	$(ZnSO_4 7H_2O Aq)$. .	— 4 240	„ des kryst. Sulfats.
	(Zn, Cl_2, Aq)	112 840	Chlorid in wäss. Lösung.
	(Zn, O, SO_3Aq) . . .	106 090	Sulfat „ „ „
	(ZnO, SO_3Aq) . . .	20 660	Neutralisat. d. Anhydrids.
	$(Zn(OH)_2, SO_3Aq)$.	23 410	Neutralisation d. Hydrats.
	$(Zn(OH)_2, 2HClAq)$.	19 880	
	$(Zn(OH)_2, 2C_2H_4O_2Aq)$	18 030	

21. Cadmium.

	Reaction	Wärmeentwickelung	Erklärungen
Feste Körper	(Cd, Cl_2)	93 240	Wasserfreies Chlorid.
	(Cd, O, H_2O)	65 680	Oxydhydrat.
	(Cd, O_2, SO_2, $^8/_3 H_2O$)	158 290	Krystallisirtes Sulfat.
Lösungen	($CdCl_2$, Aq)	3 010	Lösungswärme d. Chlorids.
	($CdSO_4 \, ^8/_3 H_2O$, Aq)	2 540	„ „ Sulfats.
	(Cd, Cl_2, Aq)	96 250	Bildung von Chlorid und
	(Cd, O, SO_3 Aq)	89 500	Sulfat in wäss. Lösung.
	($Cd(OH)_2$, SO_3 Aq)	23 820	Neutralisationswärme für Schwefelsäure.
	($Cd(OH)_2$, H_2Cl_2 Aq)	20 290	„ f. Chlorwasserstoffs.
	($Cd(OH)_2$, N_2O_5 Aq)	20 320	„ f. Salpetersäure.
	($Cd(OH)_2$, S_2O_5 Aq)	20 360	„ f. Unterschwefels.

22. Eisen.

Reaction	Wärmeentwickelung	Erklärungen
(Fe, Cl_2)	82 050	Bildung der Chloride aus den Elementen.
(Fe_2, Cl_6)	192 060	
(2 $FeCl_2$, Cl_2)	27 960	Sesquichlorid aus Protochlorid gebildet.
(Fe, O, H_2O)	68 280	Bildung der Hydrate aus Metall, Sauerstoff und Wasser.
(Fe_2, O_3, 3 H_2O)	191 130	
(2 $Fe(OH)_2$, O)	54 570	Oxydation des Oxyduls zu Oxydhydrat.
($FeCl_2$, Aq)	17 900	Lösungswärme der beiden Chloride und des Protosulfats.
(Fe_2Cl_6, Aq)	63 360	
($FeSO_4 \, 7 H_2O$, Aq)	— 4 510	
($Fe(OH)_2$, SO_3 Aq)	24 920	Neutralisationswärme des Oxydulhydrats in wässeriger Lösung.
($Fe(OH)_2$, 2 HCl Aq)	21 390	
(2 $Fe(OH)_3$, 3 SO_3 Aq)	33 750	Neutralisationswärme des Oxydhydrats in wässeriger Lösung.
(2 $Fe(OH)_3$, 6 HCl Aq)	33 450	

Reaction	Wärmeentwickelung	Erklärungen
$(2\,Fe(OH)_3, N_2O_5\,Aq)$. .	33 600	Neutralisationswärme des Oxydhydrats in wässeriger Lösung.
$(2\,Fe(OH)_3, Cl_2O_5\,Aq)$. .	31 200	
$(2\,Fe(OH)_3, 2\,C_2H_4O_2\,Aq)$	23 970	
(Fe, Cl_2, Aq)	99 950	Bildung der Chloride in wässeriger Lösung.
(Fe_2, Cl_6, Aq)	255 420	
$(2\,FeCl_2\,Aq, Cl_2)$	55 520	
$(Fe, O, SO_3\,Aq)$	93 200	Bildung der Sulfate in wässeriger Lösung.
$(Fe_2, O_3, 3\,SO_3\,Aq)$. . .	224 880	

23. Blei.

(Pb, O)	50 300	
(Pb, Cl_2)	82 770	
(Pb, Br_2)	64 450	
(Pb, J_2)	39 670	
(Pb, O_2, SO_2)	145 130	
(Pb, O_2, N_2O_4)	109 470	
$(PbO, 2\,HCl)$	56 830	
$(PbO, 2\,HBr)$	65 630	
$(PbO, 2\,HJ)$	69 810	
$(PbO, 2\,HCl\,Aq)$	22 190	Die Bleihaloïde sind als vollständig gefällt vorausgesetzt.
$(PbO, 2\,HBr\,Aq)$	25 750	
$(PbO, 2\,HJ\,Aq)$	31 390	
$(PbO, SO_3\,Aq)$	23 500	Das Sulfat völlig niedergeschlagen.
$(PbO, N_2O_5\,Aq)$	17 770	
$(PbO, 2\,HCl\,Aq)$	15 390	Das Chlorid und Bromid bleibt in der Lösung.
$(PbO, 2\,HBr\,Aq)$	15 710	
$(PbO, 2\,C_2H_4O_2\,Aq)$. .	15 460	
$(Pb, O, SO_3\,Aq)$	73 800	Das Sulfat völlig niedergeschlagen.
$(Pb, O, N_2O_5\,Aq)$	68 070	
$(Pb, O, 2\,C_2H_4O_2\,Aq)$. .	65 760	
(Pb, Cl_2, Aq)	75 970	Das Chlorid und Bromid als Lösung.
(Pb, Br_2, Aq)	54 410	
(PbN_2O_6, Aq)	— 7 600	
$(PbCl_2, Aq)$	— 6 800	
$(PbBr_2, Aq)$	— 10 040	

24. Thallium.

Reaction	Wärme-entwickelung	Erklärungen
(Tl_2, O)	42 240	Metall und Sauerstoff.
(Tl_2, O, H_2O)	45 470	Metall, Sauerstoff und Wasser.
$(Tl_2, O_3, 3H_2O)$	86 010	
(Tl, Cl)	48 580	Metall, Chlor, Brom und Jod.
(Tl, Br)	41 295	
(Tl, J)	30 180	
(Tl, O, H)	56 915	Metall, Sauerstoff und Wasserstoff.
(Tl, O, NO_2)	60 140	Metall, Sauerstoff und gasförmige Untersalpetersäure oder schweflige Säure.
(Tl_2, O_2, SO_2)	149 900	
(Tl_2O, H_2O)	3 230	Hydratbildung.
(Tl, O, H, Aq)	53 760	Es bildet sich Oxydul als wässerige Lösung.
(Tl_2, O, Aq)	39 160	
(Tl_2, O, N_2O_5Aq)	66 540	Die Salze werden aus Metall, Sauerstoff und verdünnter Säure gebildet.
(Tl_2, O, SO_3Aq)	70 290	
(Tl, Cl, Aq)	38 480	Es bildet sich eine Lösung der Haloïdverbindung aus Metall, Chlor, Brom oder Jod und Wasser.
(Tl, Cl_3, Aq)	89 000	
(Tl, Br_3, Aq)	56 180	
(Tl, J_3, Aq)	10 550	
$(Tl_2O, O_2, 3H_2O)$	43 770	Anhydrid } wird durch Sauerstoff und
$(TlOH, O, H_2O)$	20 270	Hydrat } Wasser zu Oxydhydrat.
$(TlOHAq, O)$	23 425	Oxydation der wässerigen Lösung.
$(2TlOHAq, H_2SO_4Aq)$	31 130	
$(TlOHAq, HNO_3Aq)$	13 690	
$(TlOHAq, HClAq)$	13 760	Wenn kein Chlorür sich niederschlägt.
$(TlO_3H_3, 3HBrAq)$	30 570	Derselbe Werth wird für Chlorwasserstoffsäure gelten.
$(TlOHAq, HClAq)$	23 860	Die Haloïdverbindungen werden als vollständig gefällt angenommen.
$(TlOHAq, HBrAq)$	27 510	
$(TlOHAq, HJAq)$	31 610	
$(Tl_2O, 2HClAq)$	44 640	
$(Tl_2O, 2HBrAq)$	51 940	
$(Tl_2O, 2HJAq)$	60 140	

Reaction	Wärme-entwickelung	Erklärungen
(Tl_2O, 2 H Cl)	79 280	Die Haloïdverbindungen werden als vollständig gefällt angenommen.
(Tl_2O, 2 H Br)	91 820	
(Tl_2O, 2 H J)	98 560	
(Tl_2O, Aq)	— 3 080	Lösungswärmen.
(Tl O H, Aq)	— 3 155	
($TlNO_3$, Aq)	— 9 970	
(Tl_2SO_4, Aq)	— 8 280	
(Tl Cl, Aq)	— 10 100	

25. Kupfer.

(Cu_2, O)	40 810	
(Cu_2, Cl_2)	65 750	
(Cu_2Br_2)	49 970	
(Cu_2J_2)	32 520	
(Cu_2O, 2 H Cl)	49 300	
(Cu_2O, 2 H Br)	60 640	
(Cu_2O, 2 H J)	72 150	
(Cu_2O, 2 H Cl Aq)	14 660	
(Cu_2O, 2 H Br Aq)	20 760	
(Cu_2O, 2 H J Aq)	33 730	
(Cu, O)	37 160	Wasserfreies Oxyd.
(Cu, Cl_2)	51 630	Wasserfreies Chlorid.
($CuCl_2$, Aq)	11 080	Lösungswärme des Chlorids.
(Cu, Cl_2, Aq)	62 710	Bildung der Kupfersalze in wässeriger Lösung.
(Cu, Br_2, Aq)	40 830	
(Cu, J_2, Aq)	10 410	
(Cu, O, SO_3 Aq)	55 960	
(Cu, O, N_2O_5 Aq)	52 410	
(Cu O, SO_3 Aq)	18 800	Neutralisationswärmen.
(Cu O, N_2O_5 Aq)	15 250	
(Cu O, 2 H Cl Aq)	15 270	
(Cu O, 2 $C_2H_4O_2$ Aq) . . .	13 180	

26. Silber.

Reaction	Wärme-entwickelung	Erklärungen
(Ag_2, O)	5 900	
(Ag, Cl)	29 380	
(Ag, Br)	22 700	
(Ag, J)	13 800	
(Ag, O, NO_2)	31 730	
(Ag_2, O_2, SO_2)	96 200	
$(AgNO_3, Aq)$	— 5 400	
(Ag_2SO_4, Aq)	— 4 480	
(Ag_2O, N_2O_5Aq)	+ 10 880	
(Ag_2O, SO_3Aq)	14 490	
(Ag_2, O, N_2O_5Aq)	16 780	
(Ag_2, O, SO_3Aq)	20 390	
$(Ag_2O, 2HCl)$	77 220	
$(Ag_2O, 2HBr)$	90 980	
$(Ag_2O, 2HJ)$	102 140	
$(Ag_2O, 2HClAq)$	42 580	
$(Ag_2O, 2HBrAq)$	51 100	
$(Ag_2O, 2HJAq)$	63 720	

27. Kobalt.

Reaction	Wärme-entwickelung	Erklärungen
(Co, Cl_2)	76 480	Wasserfreies Chlorür.
(Co, O, H_2O)	63 400	Oxydul- und Oxydhydrat aus Metall, Sauerstoff und Wasser gebildet.
$(Co_2, O_3, 3H_2O)$	149 300	
$(Co, O_2, SO_2, 7H_2O)$	162 970	Kryst. Sulfat.
$(2CoO_2H_2, O, H_2O)$	22 500	Oxydation des Oxyduls zu Oxyd.
$(2Co_2O_6H_6, O, H_2O)$	— 700	Fernere Oxydation des Oxyds.
$(CoO_2H_2, 2HClAq)$	21 140	Neutralisationswärme des Oxyduls.
(CoO_2H_2, SO_3Aq)	24 670	
$(CoCl_2, Aq)$	18 340	Lösungswärme des wasserfreien Chlorürs und des kryst. Sulfats.
$(CoSO_4 7H_2O, Aq)$	— 3 570	
(Co, Cl_2, Aq)	94 820	Bildung von Chlorür und Sulfat in wässeriger Lösung.
(Co, O, SO_3Aq)	88 070	

28. Nickel.

Reaction	Wärme-entwickelung	Erklärungen
(Ni, Cl_2)	74 530	Wasserfreies Chlorür.
(Ni, O, H_2O)	60 840	Oxydul und Oxyd.
$(Ni_2, O_3, 3H_2O)$	120 380	
$(Ni, O_2, SO_2, 7H_2O)$	162 530	Krystallisirtes Sulfat.
$(2NiO_2H_2, O, H_2O)$	— 1 300	Oxydation des Oxyduls zu Oxyd.
$(NiO_2H_2, 2HClAq)$	22 580	Neutralisationswärme.
(NiO_2H_2, SO_3Aq)	26 110	
$(NiCl_2, Aq)$	19 170	Lösungswärme des wasserfreien Chlorürs und des krystall. Sulfats.
$(NiSO_4 7H_2O, Aq)$	— 4 250	
(Ni, Cl_2, Aq)	93 700	Bildung von Chlorür und Sulfat in wässeriger Lösung.
(Ni, O, SO_3Aq)	86 950	

29. Zinn.

Reaction	Wärme-entwickelung	Erklärungen
(Sn, Cl_2)	80 790	Bildung der wasserfreien Chloride aus Metall und Chlorgas.
(Sn, Cl_4)	127 240	
(Sn, O, H_2O)	68 090	Bildung der Hydrate aus Metall, Sauerstoff und Wasser.
$(Sn, O_2, 2H_2O)$	133 490	
$(SnCl_2, 2H_2O)$	5 720	Krystallisirtes Zinnchlorürhydrat.
$(SnCl_4, 2KCl)$	24 160	Krystallisirtes Kaliumzinnchlorid.
$(SnCl_4, Aq)$	29 920	Wasserfreies Zinnchlorid.
$(SnCl_6K_2, Aq)$	— 3 380	Kaliumzinnchlorid.
$(SnCl_2, Aq)$	+ 350	Wasserfreies Zinnchlorür.
$(SnCl_2, 2H_2O, Aq)$	— 5 370	Krystall. wasserhaltiges Zinnchlorür.
$(SnO_2H_2, 2HClAq)$	2 770	Neutralisationswärme der Oxyde für Chlorwasserstoffsäure.
$(SnO_4H_4, 4HClAq)$	3 110	
$(SnO_2H_2, 2NaOHAq)$	215	Neutralisationswärme der Oxyde für Natronhydrat.
$(SnO_4H_4, 4NaOHAq)$	9 560	
(Sn, Cl_2, Aq)	81 140	Wässerige Lösungen der Chloride aus Metall, Chlor und Wasser gebildet.
(Sn, Cl_4, Aq)	157 160	
$(SnCl_4Aq, 2KClAq)$	— 250	Reaction von Zinnchlorid auf Kaliumchlorid in wässeriger Lösung.

30. Baryum. 31. Strontium. 32. Calcium. 33. Magnesium.

Reaction	Magnesium R = Mg	Calcium R = Ca	Strontium R = Sr	Baryum R = Ba
(R, O)	145 860	131 360	130 980	130 380
(R, O, H_2O)	148 960	146 460	148 180	148 000
(R, O, Aq)	—	149 460	157 780	158 260
(R, O_2, N_2O_4)	—	207 210	223 830	229 720
(R, O_2, SO_2)	232 310	248 970	259 820	266 490
(R, Cl_2)	151 010	170 230	184 550	194 250
(R, Br_2)	—	141 250	157 700	169 460
(R, J_2)	—	107 650	—	—
$(R, Cl_2, 6H_2O)$	183 980	191 980	203 190	—
$(R, Br_2, 6H_2O)$	—	166 850	181 010	—
$(R, Cl_2, 2H_2O)$	—	—	—	201 250
$(R, Br_2, 2H_2O)$	—	—	—	178 570
(RCl_2, Aq)	35 920	17 410	11 140	2 070
(RBr_2, Aq)	—	24 510	16 110	4 980
(RJ_2, Aq)	—	27 690	—	—
(R, Cl_2, Aq)	186 930	187 640	195 690	196 320
(R, Br_2, Aq)	165 050	165 760	173 810	174 440
(R, J_2, Aq)	134 630	135 340	143 390	144 020
$(RCl_2, 6H_2O)$	32 970	21 750	18 640	—
$(RBr_2, 6H_2O)$	—	25 600	23 310	—
$(RCl_2, 2H_2O)$	—	—	—	7 000
$(RBr_2, 2H_2O)$	—	—	—	9 110
$(RO_2H_2Aq, 2HClAq)$	27 690	27 900	27 630	27 780
(RO_2H_2Aq, SO_3Aq)	31 220	31 140	30 710	36 900

Der letzte Werth 36 900 cal enthält die Neutralisationswärme des Baryumsulfats mit der Präcipitationswärme des Salzes vermehrt.

Weitere Lösungswärmen.

Formel	Wassermenge	Lösungswärme	Formel	Wassermenge	Lösungswärme
$MgCl_2, 6H_2O$.	400 Mol.	+ 2 950	$SrN_2O_6, 4H_2O$.	400 Mol.	— 12 290
$CaCl_2, 6H_2O$. .	400 „	— 4 340	CaN_2O_6	400 „	+ 3 950
$SrCl_2, 6H_2O$. .	400 „	— 7 500	SrN_2O_6	400 „	— 4 620
$BaCl_2, 2H_2O$.	400 „	— 4 930	BaN_2O_6	400 „	— 9 400
$CaBr_2, 6H_2O$.	450 „	— 1 090	$MgSO_4, 7H_2O$.	400 „	— 3 910
$SrBr_2, 6H_2O$. .	400 „	— 7 200	$CaSO_4, 2H_2O$.	— „	— 600
$BaBr_2, 2H_2O$.	400 „	— 4 130	$SrSO_4$	— „	—
$MgN_2O_6, 6H_2O$	400 „	— 4 220	$BaSO_4$	— „	— 5 580
$CaN_2O_6, 4H_2O$.	400 „	— 7 250			

34. Gold,

diejenige Modification, welche bei Reduction einer verdünnten Chloridlösung durch schweflige Säure entsteht.

Reaction	Wärmeentwickelung	Erklärungen
(Au, Cl_3)	22 820	Bildungswärme der wasserfreien Haloïdverbindungen.
(Au, Br_3)	8 850	
(Au, Cl)	5 810	
(Au, Br)	— 80	
(Au, J)	— 5 520	
(Au_2, O_3, H_2O)	— 13 190	Bildungswärme des Goldoxydhydrats.
$(AuCl_3, Aq)$	+ 4 450	Lösungswärme.
$(AuBr_3, Aq)$	— 3 760	
$(AuBr_4H\,5H_2O, Aq)$. .	— 11 400	
$(AuO_3H_3, 3HBrAq)$. .	29 180	Neutralisationswärme des Goldoxydhydrats für 3 u. 4 Mol. Wasserstoffsäure.
$(AuO_3H_3, 3HClAq)$. .	18 440	
$(AuO_3H_3, 4HBrAq)$. .	36 780	
$(AuO_3H_3, 4HClAq)$. .	22 970	
(Au, Cl_3, Aq)	27 270	Bildungswärme der gelösten neutralen Haloïdverbindungen.
(Au, Br_3, Aq)	5 090	
$(Au, Cl_3, HClAq)$	31 800	Bildungswärme der gelösten sauren Haloïdverbindungen.
$(Au, Br_3, HBrAq)$. . .	12 790	

2. Einige fernere thermochemische Daten.

Neutralisationswärme der Basen.

R	Schwefelsäure ($R, SO_3 Aq$)	Chlorwasserstoffsäure ($R, 2 HCl Aq$)	Salpetersäure ($R, N_2O_5 Aq$)	Essigsäure ($R, 2 C_2H_4O_2 Aq$)
$2 KOH Aq$	31 290	27 500	27 540	26 430
$2 NaOH Aq$	31 380	27 490	27 360	26 370
$2 LiOH Aq$	31 290	27 700	—	—
$2 TlOH Aq$	31 130	27 520 **)	27 380	—
$2 NAe_4OH Aq$	31 010	27 500	—	—
$2 SAe_3OH Aq$	30 700	27 440	—	—
$PtN_4H_{12}O_2H_2 Aq$. .	30 840	27 290	—	—
$BaO_2H_2 Aq$	36 900 *)	27 780	28 260	26 900
$SrO_2H_2 Aq$	30 710	27 630	—	—
$CaO_2H_2 Aq$	31 140	27 900	—	—
MgO_2H_2	31 220	27 690	27 520	26 400
$2 NH_3 Aq$	28 150	24 540	24 640	23 500
$2 NAe_3 Aq$	28 340	25 040	—	—
MnO_2H_2	26 480	22 950	—	—
NiO_2H_2	26 110	22 580	—	—
CoO_2H_2	24 670	21 140	—	—
FeO_2H_2	24 920	21 390	—	—
CdO_2H_2	23 820	20 290	20 320	—
ZnO_2H_2	23 410	19 880	19 830	18 030
CuO_2H_2	18 440	14 910	14 890	12 820
CuO	18 800	15 270	15 250	13 180
PbO	23 500 *)	15 390 **)	17 770	15 460
HgO	—	18 920	6 660	—
Hg_2O	—	—	5 790	—
Ag_2O	14 490	—	10 880	—

*) Der als Neutralisationswärme für Baryt und Bleioxyd angegebene Werth enthält zugleich die Präcipitationswärme, weil das Sulfat unlöslich ist.

**) Die Zahlen bezeichnen die wahre Neutralisationswärme; das gebildete Chlorid bleibt in der Lösung.

R	Schwefelsäure $(R, 3SO_3 Aq)$	Chlorwasserstoffsäure $(R, 6HCl Aq)$
La_2O_3, yH_2O . .	3 . 27 470	3 . 25 020
Ce_2O_3, yH_2O . .	3 . 26 030	3 . 24 160
Di_2O_3, yH_2O . .	3 . 25 720	3 . 23 980
Yt_2O_3, yH_2O . .	3 . 25 070	3 . 23 570
Al_2O_3, yH_2O . .	3 . 20 990	3 . 18 640
Be_2O_3, yH_2O . .	3 . 16 100	3 . 13 640
Cr_2O_3, yH_2O . .	3 . 16 440	3 . 13 730
Fe_2O_3, yH_2O . .	3 . 11 250	3 . 11 150
Au_2O_3, yH_2O . .	—	3 . 12 290

Die hier angeführten Werthe beziehen sich selbstverständlich auf die Neutralisation in sehr verdünnten Lösungen, 800 Moleküle Wasser für ein Molekül Salz ($Na_2SO_4, Ag_2N_2O_6$ u. s. w.); wenn dagegen die Säure weniger verdünnt ist, wird die Neutralisationswärme etwa um diejenige Wärmemenge grösser, welche die Säure bei ihrer Verdünnung mit der fehlenden Wassermenge entwickeln würde.

Aus den Zahlen der Tabelle berechnet man leicht die Wärmeentwickelung bei den einfachen oder doppelten Zersetzungen auf nassem Wege. Wird z. B. eine Lösung eines Sulfats mittelst Kalilösung zersetzt, so ist die Wärmeentwickelung gleich dem Unterschied zwischen der Neutralisationswärme der Kalilösung und derjenigen der Base des Sulfats. Wird eine Lösung von Chlorbaryum mittelst der Lösung eines Sulfats zersetzt, so ist die Wärmeentwickelung gleich dem Unterschiede zweier Differenzen, nämlich einerseits der Differenz der Neutralisationswärme der Barytlösung für Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure und andererseits der Differenz der Neutralisationswärme der fraglichen Base durch die beiden Säuren; für alle Sulfate der Magnesiareihe wird die Wärmeentwickelung der doppelten Zersetzung mittelst Chlorbaryum 5590 cal.

Wärmeentwickelung bei der Reaction gasförmiger Wasserstoffsäuren auf wasserfreie Oxyde.

Oxyd	H_2Cl_2	H_2Br_2	H_2J_2	H_2S
Tl_2O	79 280	91 820	98 560	43 240
Ag_2O	77 220	90 980	102 140	63 260
Hg_2O	64 710	77 570	86 680	—
Cu_2O	49 300	60 640	72 150	43 280
HgO	56 860	71 370	84 090	50 050
PbO	56 830	65 630	69 810	33 950
CuO	38 830	46 900	—	36 420?

Das Resultat der Reaction ist in allen Fällen wasserfreies Chlor-, Brom-, Jod- oder Schwefelmetall und Wasser. Die Wärmeentwickelung ist aus vier Gliedern zusammengesetzt, von welchen zwei die Wärmeentwickelung der sich bildenden Körper und zwei andere diejenige der zu zersetzenden enthält; z. B.:

$$79\,280 = (Tl_2, Cl_2) + (H_2, O) - (Tl_2, O) - (Cl_2, H_2).$$

In allen Beispielen giebt die Jodwasserstoffsäure eine grössere Wärmeentwickelung als die Bromwasserstoffsäure, und diese eine grössere als die Chlorwasserstoffsäure. Es wiederholt sich dasselbe Phänomen bei der Bildung aller schwer löslichen Haloïdverbindungen, auch wenn die Bildung auf nassem Wege geschieht. Wird beispielsweise die Bildung der Haloïdverbindungen dadurch bewirkt, dass eine wässerige Lösung eines salpetersauren Salzes mittelst einer Lösung von Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure niedergeschlagen wird, dann ist die Wärmeentwickelung bei vollständiger Präcipitation der Haloïdverbindung diejenige der folgenden Tabelle:

	H_2Cl_2Aq	H_2Br_2Aq	H_2J_2Aq
$Tl_2N_2O_6Aq$	20 340	27 640	35 840
$Ag_2N_2O_6Aq$	31 700	40 220	52 840
$Hg_2N_2O_6Aq$	24 280	31 900	42 470
HgN_2O_6Aq	15 560	24 830	39 010
PbN_2O_6Aq	4 420	7 980	13 620

Da die Neutralisationswärme der Alkalisalze dieser drei Säuren gleich derjenigen der Salpetersäure ist, so folgt ferner, dass die Wärmeentwickelung dieselbe ist, ob zur Fällung der salpetersauren Salze eine Lösung von Chlorwasserstoff oder Chlorkalium, Chlornatrium, Chlormagnesium u. s. w. benutzt wird; z. B.:

$(Tl_2N_2O_6Aq, 2HClAq) = (Tl_2N_2O_6Aq, 2NaClAq)$ u. s. w. $= 20\,340$ cal.

Ferner folgt aus dieser Tabelle die Wärmeentwickelung bei der Zersetzung der unlöslichen Haloïdverbindungen der Metalle mittelst Lösungen der Haloïdverbindungen der Alkalimetalle und verschiedener anderer Metalle; sie ist nämlich die Differenz der entsprechenden Zahlen dieser Tabelle; z. B.:

$$(AgCl_2, 2KBrAq) = 40\,220 - 31\,700 = 8\,520,$$
$$(AgCl_2, 2KJAq) = 52\,840 - 31\,700 = 21\,140.$$

Die bekannte Zersetzung von Chlorsilber durch Brom- und Jodkaliumlösungen, von Bromsilber durch Jodkalium u. s. w. stimmt mit dem positiven Charakter der entsprechenden Wärmeentwickelung dieser Reactionen überein.

Bildungswärme und Lösungswärme der Sulfate.

Reaction	Wärme-entwickelung	Lösungs-wärme
(K_2, O_2, SO_2)	273 560	— 6 380
(Na_2, O_2, SO_2)	257 510	+ 460
$(Na_2, O_2, SO_2, 10H_2O)$.	276 730	— 18 760
(Li_2, O_2, SO_2)	263 090	+ 6 050
(Li_2, O_2, SO_2, H_2O) . . .	265 730	+ 3 410
(Tl_2, O_2, SO_2)	149 900	— 8 280
(Ag_2, O_2, SO_2)	96 200	— 4 480
(Pb, O_2, SO_2)	145 130	—
(Ba, O_2, SO_2)	266 490	— 5 580
(Sr, O_2, SO_2)	259 820	—
(Ca, O_2, SO_2)	248 970	—
(Mg, O_2, SO_2)	231 230	+ 20 280
$(Mg, O_2, SO_2, 7H_2O)$. .	255 310	— 3 800
(Mn, O_2, SO_2)	178 790	+ 13 790
(Mn, O_2, SO_2, H_2O) . .	184 780	+ 7 800
$(Mn, O_2, SO_2, 5H_2O)$. .	192 540	+ 40

Reaction	Wärme-entwickelung	Lösungs-wärme
(Zn, O_2, SO_2)	158 990	+ 18 430
(Zn, O, SO_2, H_2O) . . .	167 470	+ 9 950
$(Zn, O_2, SO_2, 7H_2O)$. .	181 680	— 4 260
(Cd, O_2, SO_2)	150 090	+ 10 740
(Cd, O_2, SO_2, H_2O)	154 780	+ 6 050
$(Cd, O_2, SO_2, \frac{8}{3}H_2O)$. .	158 170	+ 2 660
$(Co, O_2, SO_2, 7H_2O)$. .	162 970	— 3 570
$(Ni, O_2, SO_2, 7H_2O)$. .	162 530	— 4 250
$(Fe, O_2, SO_2, 7H_2O)$. .	169 040	— 4 510
(Cu, O_2, SO_2)	111 490	+ 15 800
(Cu, O_2, SO_2, H_2O) . . .	117 950	+ 9 340
$(Cu, O_2, SO_2, 5H_2O)$. .	130 040	— 2 750
(N_2H_6, H_2, O_2, SO_2) . .	187 090	— 2 370

Die Sulfate werden hier aus Metall, Sauerstoff und gasförmiger schwefliger Säure gebildet. Wünscht man die Wärmeentwickelung bei der Bildung derselben aus den Elementen zu kennen, so muss man zur angegebenen Wärmeentwickelung diejenige der schwefligen Säure, (S, O_2), addiren. Da die zweite Spalte die Lösungswärme der Salze enthält, so findet man leicht die Wärmeentwickelung bei der Bildung der Sulfate in wässeriger Lösung, denn diese ist die Summe der in den beiden Spalten enthaltenen Werthe; z. B.:

$$(K_2, O_2, SO_2, Aq) = 273\,560 - 6380 = 267\,180.$$

Da die Bildungswärme des Schwefelsäurehydrats

$$(SO_2, O_2, H_2) = 121\,840$$

beträgt, so wird Schwefelsäurehydrat von allen Metallen, mit Ausnahme von Kupfer und Silber (Gold und Platinmetalle sind in der Tabelle nicht enthalten), unter Entbindung von Wasserstoff zersetzt; denn die Differenz der Wärmeentwickelung ist positiv; z. B.:

$$(Pb, O_2, SO_2) - (H_2, O_2, SO_2) = 23\,290.$$

Der entbundene Wasserstoff reagirt aber auf den Rest des Schwefelsäurehydrats und zersetzt diesen Körper nach der Formel:

$$SO_4H_2 + H_2 = SO_2 + 2H_2O,$$

denn die entsprechende Wärmeentwickelung ist

$$-(SO_2, O_2, H_2) + 2(H_2, O) = 14\,880 \text{ cal};$$

das secundäre Product der Zersetzung wird demnach schweflige Säure und Wasser. Die Wärmeentwickelung ist in der That noch grösser, denn das gebildete Wasser verbindet sich mit dem Ueberschuss der Säuren und entwickelt dadurch pro Molekül Wasser als Maximum 9670 cal.

Beim Kupfer und beim Silber tritt die Reaction gleich in die zweite Phase hinein, nämlich:

$$Cu + n SO_4H_2 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O + (n-2)SO_4H_2,$$

und dieser Reaction entspricht selbst für Kupfer und Silber eine Wärmeentwickelung, nämlich als Maximum:

$$(M, O_2, SO_2) - 2(H_2, O_2, SO_2) + 2(H_2, O) + 2.9670 = R,$$

$$(M, O_2, SO_2) - 87\,620 = R,$$

und die Wärmeentwickelung wird für M gleich Cu oder Ag_2, beziehungsweise 23 870 und 8580 cal.

Ueber die Zersetzung der verdünnten Schwefelsäure durch Metalle vergl. S. 481.

Eine Vergleichung der in der Tabelle für das wasserfreie und das entsprechende wasserhaltige Salz angegebenen Werthe giebt die Wärmeentwickelung bei der Verbindung des wasserfreien Salzes mit Wasser; man subtrahirt die Lösungswärme des wasserhaltigen Salzes von derjenigen des wasserfreien, oder umgekehrt, die Bildungswärme des letzteren von derjenigen des ersteren; z. B. 10 Mol. Wasser werden vom Natriumsulfat mit einer Wärmeentwickelung von 19 220 cal aufgenommen, denn es ist:

$$460 + 18\,760 = 276\,730 - 257\,510 = 19\,220.$$

In der Art berechnet man z. B.:

$$(MgSO_4, H_2O) = 6980$$
$$(MnSO_4, H_2O) = 5990$$
$$(ZnSO_4, H_2O) = 8480$$
$$(CdSO_4, H_2O) = 4690$$
$$(CuSO_4, H_2O) = 6460$$
$$(H_2SO_4, H_2O) = 6270.$$

Der letzte Werth ist die Wärmeentwickelung, wenn Schwefelsäurehydrat sich mit einem Molekül Wasser verbindet; die Zahl gilt für beide Körper im flüssigen Zustande.

Bildung der wasserfreien Nitrate aus ihren Elementen.

Reaction	Wärmeentwickelung
(K_2, N_2, O_6)	262 740 — 2 x
(Na_2, N_2, O_6)	246 280 — 2 x
(Li_2, N_2, O_6)	247 020 — 2 x
(Tl_2, N_2, O_6)	140 080 — 2 x
(Ag_2, N_2, O_6)	81 260 — 2 x
(Ba, N_2, O_6)	249 520 — 2 x
(Sr, N_2, O_6)	243 630 — 2 x
(Ca, N_2, O_6)	227 010 — 2 x
(Pb, N_2, O_6)	129 280 — 2 x

Der Buchstabe x bezeichnet den Werth (N, H_3).

Da die Lösungswärmen dieser Salze in der folgenden Tabelle enthalten sind, so findet man leicht durch Addition die Wärmeentwickelung bei der Bildung der Salze in wässeriger Lösung.

Bildungswärme der Nitrate nach der Formel (R, O_2, N_2O_4) und Lösungswärme der Verbindungen.

Reaction	Wärme-entwickelung	Lösungswärme des Salzes
(K_2, O_2, N_2O_4)	242 960	— 17 040
(Na_2, O_2, N_2O_4)	226 500	— 10 060
(Li_2, O_2, N_2O_4)	227 240	+ 600
$(N_2H_6, H_2, O_2, N_2O_4)$. .	156 350	— 12 640
(Tl_2, O_2, N_2O_4)	120 300	— 19 940
(Ag_2, O_2, N_2O_4)	61 480	— 10 880
(Ba, O_2, N_2O_4)	229 750	— 9 400
(Sr, O_2, N_2O_4)	223 860	— 4 620
(Ca, O_2, N_2O_4)	207 240	+ 3 950
(Pb, O_2, N_2O_4)	109 510	— 7 610
$(Sr, O_2, N_2O_4, 4H_2O)$.	231 510	— 12 300
$(Ca, O_2, N_2O_4, 4H_2O)$.	218 440	— 7 250
$(Cd, O_2, N_2O_4, 4H_2O)$.	124 820	— 5 040
$(Mg, O_2, N_2O_4, 6H_2O)$.	214 530	— 4 220
$(Zn, O_2, N_2O_4, 6H_2O)$.	142 180	— 5 840
$(Ni, O_2, N_2O_4, 6H_2O)$.	114 720	— 7 470
$(Co, O_2, N_2O_4, 6H_2O)$.	123 330	— 4 960
$(Cu, O_2, N_2O_4, 6H_2O)$.	96 950	— 10 710

Bildungswärme der Sulfate und der Nitrate in wässeriger Lösung nach der Formel (R, O, Q Aq).

R	$(R, O, SO_3 Aq)$	$(R, O, N_2O_5 Aq)$
K_2	195 850	192 100
Na_2	186 640	182 620
Li_2	197 810	194 020
Ba	—	186 520
Sr	188 490	185 410
Ca	180 600	177 360
Mg	180 180	176 480
Mn	121 250	117 720
Zn	106 090	102 510
Fe	93 200	89 670
Cd	89 500	86 000
Co	88 070	84 540
Ni	86 950	83 420
Pb	73 800	68 070
Tl	70 290	66 540
Cu	55 960	52 410
Hg_2	—	47 990
Hg	—	37 320
Ag_2	20 390	16 780
$Al^2/_3$	150 590	—
$Fe^2/_3$	74 960	—

Die in dieser Tabelle enthaltenen Werthe lassen sich auch leicht aus den schon mitgetheilten berechnen. Da dieselben aber oft directe Anwendung finden, so sind sie besonders aufgeführt worden. Vergleicht man z. B. diese Werthe mit der Bildungswärme des Wassers $(H_2, O) = 68\,360$, so ergeben sich gleich einige Metalle, die verdünnte Säuren unter Wasserstoffentwickelung zersetzen; für die Schwefelsäure bildet das Thallium die Grenze. Das Blei zersetzt die verdünnte Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure unter Wasserstoffentwickelung. Wird Blei mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, dann findet bei einer gewissen Concentration der Säure eine Entwickelung von Wasserstoff statt; durch fortgesetzte Concentration der Säure ändert sich allmählich die Reaction, es tritt nach einander Schwefelwasserstoff, Schwefel und zuletzt schweflige

Säure auf. Die Bildung von Schwefel mag als eine secundäre Wirkung betrachtet werden, und es sind demnach drei Hauptphasen der Reaction zu unterscheiden: die Entwickelung von Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure. Die Reaction ist in den drei Fällen

$$Pb + H_2SO_4 + rH_2O = PbSO_4 + H_2 + rH_2O,$$

$$Pb + \frac{5}{4}(H_2SO_4 + xH_2O) = PbSO_4 + \frac{1}{4}H_2S + \left(\frac{5}{4}x + 1\right)H_2O,$$

$$Pb + 2(H_2SO_4 + yH_2O) = PbSO_4 + SO_2 + 2(1 + y)H_2O.$$

Da nun

$$(Pb, O, SO_3Aq) = 73\,800,$$
$$(H_2, O) = 68\,360,$$
$$(SH_2, O_4, Aq) = 206\,200,$$
$$(SO_2, O, Aq) = 71\,330$$

und ferner

$$(SH_2, O_4, xH_2O) + (H_2SO_4\; xH_2O, Aq) = (H_2S, O_4, Aq),$$
$$(SO_2, O, (1 + y)H_2O) + (H_2SO_4\; yH_2O, Aq) = (SO_2, O, Aq),$$

so erhält man für die Wärmeentwickelung der drei Reactionen für jedes Molekül gebildeten Bleisulfats unter Entwickelung

von Wasserstoff $73\,800 - 68\,360 + (H_2SO_4\; rH_2O, Aq)$,

„ Schwefelwasserstoff $73\,800 - 51\,550 + \frac{5}{4}(H_2SO_4\; xH_2O, Aq)$,

„ schwefliger Säure $73\,800 - 71\,330 + 2(H_2SO_4\; yH_2O, Aq)$.

Die Entwickelung von Wasserstoff mag bei einer etwa 10 Mol. Wasser enthaltenden Säure beginnen, diejenige des Schwefelwasserstoffs bei einer etwa 4 Mol. Wasser enthaltenden und für die Entwickelung der schwefligen Säure soll die Säure mit 1 Mol. Wasser angenommen werden. Bezeichnet nun Aq 400 Mol. Wasser, ferner, wie oben besprochen, r, x und y bezugsweise 9, 3 und 0, dann wird die Wärmeentwickelung

für Wasserstoff $5\,440 + 2\,360 = 7\,800$,

„ Schwefelwasserstoff $22\,240 + 7\,750 = 29\,990$,

„ schweflige Säure $2\,470 + 34\,600 = 37\,070$.

Die Wärmeentwickelung wächst demnach mit der sich bei wachsender Temperatur und Concentration der Säure ändernden Reaction.

Eine Zersetzung der verdünnten Salpetersäure mit Entwickelung von Wasserstoff würde nach den Zahlen der dritten Spalte nur bei Metallen bis Nickel und bei etwas stärkerer Concentration auch beim Thallium und Blei stattfinden; aber bei der Reaction des Wasserstoffs auf den Rest der Säure treten secundäre Wirkungen hervor, so dass die Entwickelung von Wasserstoff nur selten beobachtet wird. Beim Kupfer,

Quecksilber und Silber ist die Oxydation nur möglich, wenn die Säure den Sauerstoff abgiebt. Wenn die Säure zu Stickoxyd reducirt wird, ist der zu verwendende Energieaufwand für jedes Atom zur Oxydation verbrauchten Sauerstoffs $^1/_3 . 72\,970$ cal oder 24 323 cal in stark verdünnten Lösungen; eine solche Reaction wäre beim Quecksilber und Kupfer, aber nicht beim Silber möglich, weil die Reaction hier nur 16 780 cal abgiebt. Steigt aber die Concentration der Säure, so wird der Werth 16 780 cal stets grösser, bis er für das Hydrat 31 950 cal beträgt; die Reaction wird deshalb in weniger verdünnter Säure möglich. Alle übrigen Reductionen der Säure, als diejenigen zu Stickoxyd, erfordern einen geringeren Energieaufwand, und deshalb tritt das Stickoxyd fast niemals rein hervor.

Bildungswärme und Lösungswärme der Dithionate.

Reaction	Wärme-entwickelung	Lösungswärme des Salzes
$(K_2, O_2, 2SO_2)$	273 590	—13 010
$(Na_2, O_2, 2SO_2)$	256 650	— 5 370
$(Na_2, O_2, 2SO_2, 2H_2O)$.	262 930	—11 650
$(Ag_2, O_2, 2SO_2, 2H_2O)$.	96 090	—10 360
$(Ba, O_2, 2SO_2, 2H_2O)$.	261 920	— 6 930
$(Sr, O_2, 2SO_2, 4H_2O)$.	263 610	— 9 250
$(Ca, O_2, 2SO_2, 4H_2O)$.	254 280	— 7 970
$(Pb, O_2, 2SO_2, 4H_2O)$.	145 490	— 8 540
$(Cu, O_2, 2SO_2, 5H_2O)$.	126 250	— 4 870
$(Mg, O_2, 2SO_2, 6H_2O)$.	248 410	— 2 960
$(Mn, O_2, 2SO_2, 6H_2O)$.	188 600	— 1 930
$(Zn, O_2, 2SO_2, 6H_2O)$.	173 750	— 2 240
$(Ni, O_2, 2SO_2, 6H_2O)$.	154 790	— 2 420

Die Bestandtheile, aus welchen die Dithionate hier gebildet gedacht werden, sind Metall, Sauerstoff und gasförmige schweflige Säure. Bezüglich der Neutralisationswärme der Dithionsäure, die derjenigen der Chlorwasserstoffsäure fast gleich ist, vergleiche S. 359.

Bildungswärme der wasserfreien Carbonate.

Bildung des Salzes nach der Formel (R O, C O_2)		Bildung des Salzes nach der Formel ($\overset{II}{R}$, O_2, C O)	
		(K_2, O_2, C O)	250 940
		(Na_2, O_2, C O)	242 490
(Ba O, C O_2)	55 580	(Ba, O_2, C O)	252 770
(Sr O, C O_2)	53 230	(Sr, O_2, C O)	251 020
(Ca O, C O_2)	42 490	(Ca, O_2, C O)	240 660
		(Mn, O_2, C O)	180 690
		(Cd, O_2, C O)	151 360
(Pb O, C O_2)	22 580	(Pb, O_2, C O)	139 690
(Ag_2 O, C O_2)	20 060	(Ag_2, O_2, C O)	92 770

Die erste Tabelle enthält die Wärmeentwickelung bei der Vereinigung von gasförmiger Kohlensäure mit wasserfreien Basen. Die zweite Tabelle giebt die Wärmeentwickelung bei der Bildung der wasserfreien, kohlensauren Salze aus Metall, Sauerstoff und Kohlenoxyd. Wünscht man die der Bildung derselben aus den Elementen entsprechende Wärmeentwickelung zu kennen, so hat man nur die angegebenen Werthe um die Bildungswärme des Kohlenoxyds, (C, O), zu vermehren.

Bildungswärme und Lösungswärme einiger Doppelsalze.

Reaction	Bildungswärme	Lösungswärme
(Mg S O_4, K_2 S O_4)	3 300	+ 10 600
(Zn S O_4, K_2 S O_4)	4 140	+ 7 910
(Cu S O_4, K_2 S O_4)	20	+ 9 400
(Mn S O_4, K_2 S O_4)	990	+ 6 380
(Mg S O_4, K_2 S O_4, 6 H_2 O) ...	23 920	— 10 020
(Zn S O_4, K_2 S O_4, 6 H_2 O)	23 950	— 11 900
(Cu S O_4, K_2 S O_4, 6 H_2 O)	22 990	— 13 570
(Mn S O_4, K_2 S O_4, 4 H_2 O) ...	13 810	— 6 440
(Hg Cl_2, K_2 Cl_2, H_2 O)	6 130	— 16 390
(Hg Br_2, K_2 Br_2)	1 230	— 9 750
(Hg J_2, K_2 J_2)	3 040	— 9 810
(Sn Cl_4, K_2 Cl_2)	24 160	— 3 380
(Sn Cl_2, K_2 Cl_2, H_2 O)	4 890	— 13 420
(Au Cl_3, H Cl, 4 H_2 O)	32 130	— 5 830
(Au Br_3, H Br, 5 H_2 O)	35 280	— 11 400

Die Tabelle enthält in der zweiten Spalte die Wärmeentwickelung bei der directen Verbindung der Salze oder Haloïdverbindungen auf trockenem Wege; z. B. wasserfreies Magnesiumsulfat und Kaliumsulfat verbinden sich mit einer Wärmeentwickelung von 3 300 cal. Die dritte Spalte enthält die Lösungswärme des Doppelsalzes. Werden die Werthe der zweiten und dritten Spalte addirt, so erhält man die Wärmeentwickelung, welche stattfindet, wenn beide Salze gleichzeitig in Wasser gelöst werden; für das erste Doppelsalz beträgt die Summe 13 900 cal. Vergleicht man diesen Werth mit der Lösungswärme des einfachen Salzes, dann resultirt die Wärmeentwickelung bei dem Vermischen der beiden Salzlösungen. Die Lösungswärme des wasserfreien Magnesiumsulfats beträgt nach S. 315 20 280 cal, diejenige des Kaliumsulfats dagegen — 6 380 cal, die Summe dieser beiden Grössen ist 13 900 cal und da sie gleich der oben genannten Summe ist, so geht hieraus hervor, dass wässerige Lösungen der beiden Salze nicht auf einander reagiren. Dieselbe Erscheinung wiederholt sich für die übrigen Salze der ersten Gruppe. Für die Haloïdverbindungen findet man aber bei dem Vermischen wässeriger Lösungen oft eine wahrnehmbare Wärmeentwickelung, z. B.:

$$(HgCl_2Aq, K_2Cl_2Aq) = 1\,920,$$
$$(AuCl_3Aq, HClAq) = 4\,530,$$
$$(AuBr_3Aq, HBrAq) = 7\,700.$$

Zersetzung salpetersaurer Salze durch Schwefelwasserstoff in wässeriger Lösung.

R	(RN_2O_6Aq, SH_2Aq)
Mn . . .	— 12 200
Fe . . .	— 6 770
Ni . . .	— 4 900
Co . . .	— 3 680
Zn . . .	— 1 860
Cd . . .	+ 7 050
Pb . . .	+ 11 430
Tl_2 . . .	+ 14 190
Cu . . .	+ 16 420
Hg . . .	+ 38 640
Ag_2 . . .	+ 47 630

Die Tabelle enthält die Wärmeentwickelung bei der Zersetzung eines in Wasser gelösten salpetersauren Salzes durch Schwefelwasserstoffwasser. Die Wärmeentwickelung ist positiv für diejenigen Metalle, welche in schwach saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, negativ aber für die übrigen. Für die an der Grenze stehenden Metalle ändert sich die Reaction mit der Concentration der freien Säure und damit auch das Vorzeichen der Wärmeentwickelung. Ebenso ändert sich die Wärmeentwickelung, wenn man essigsaure Salze statt salpetersaurer anwendet, und hierdurch erklären sich die eigenthümlichen Erscheinungen beim Zink und Cadmium. (Siehe die eingehendere Ausführung der erwähnten Verhältnisse auf S. 505 bis S. 510.)

Umwandlungswärme einiger isomeren Modificationen in einander[1]).

Umwandlung	Menge	Umwandlungswärme
Unlöslicher amorpher Schwefel in löslichen amorphen	S = 32	+ 80[2])
Löslicher amorpher Schwefel in octaëdrischen	„	— 80[2])
Weicher Schwefel in octaëdrischen	„	+ 40[3])
Prismatischer Schwefel in octaëdrischen	„	+ 80[4])
Glasiges Selen in metallisches	Se = 79	+ 1 800[3])
Weisser Phosphor in rothen krystallisirten	P = 31	+ 19 200[5])
Amorphes Silicium in krystallisirtes	Si = 28	+ 8 100[5])
Glasige arsenige Säure in krystallisirte	As_2O_3 = 198	— 1 200[5])
Glasige arsenige Säure in opake	„	— 2 600[6])
Aragonit in Kalkspath	$CaCO_3$ = 100	+ 4 000[7])
Amorphes Strontiumcarbonat in krystallisirtes	$SrCO_3$ = 147,6	+ 1 000[2])

Fernere Energieunterschiede des nämlichen Körpers in verschiedenen Zuständen lassen sich aus schon mitgetheilten Wärmeentwickelungen ableiten, welche den verschiedenen Zuständen bei Ueberführung in den nämlichen Endzustand entsprechen, oder dem nämlichen Anfangszustand

1) Die nachstehenden Angaben sind entnommen Berthelot's „Essai de mécanique chimique fondée sur la Thermochimie“ 1879, **1**, 553.

2) Berthelot. 3) Regnault. 4) Mitscherlich. 5) Troost und Hautefeuille. 6) Favre. 7) Favre und Silbermann.

bei Ueberführung in den nämlichen Körper von verschiedener Beschaffenheit. So z. B. ergiebt sich der Energieunterschied der verschiedenen Modificationen der Kohle aus ihren S. 394 aufgeführten Verbrennungswärmen: 12 Gewthle. Holzkohle enthalten 96 960 — 93 240 = 3 720 cal mehr als 12 Gewthle. Diamant, welche Wärmemenge bei der Umwandlung von amorpher Kohle in regulär krystallisirte frei werden würde. Siehe auch S. 211 bis S. 214.

3. Ableitung weiterer nicht unmittelbar aufgeführter Werthe.

Mehrfach wurde schon darauf hingewiesen, wie sich aus beobachteten thermochemischen Werthen weitere ableiten lassen. So wurde gezeigt, dass sich aus den beobachteten Lösungswärmen einer Substanz im festen und im flüssigen Zustande die Schmelzwärme ergiebt (s. S. 234). Eine Vergleichung der Lösungswärmen eines Salzes bei verschiedenem Wassergehalt lieferte die Wärmeentwickelung bei der Aufnahme von Hydratwasser (s. S. 324 bis 335). Der Unterschied der Lösungswärmen der Componenten eines Doppelsalzes und des Doppelsalzes selbst stellt die Bildungswärme des Doppelsalzes aus den Componenten dar (vergl. S. 337). Die Bildungswärme einer verbrennlichen Verbindung ist gleich dem Unterschiede der Verbrennungswärmen der Bestandtheile und der Verbindung (s. S. 390 ff.). In allen diesen Fällen war die der Berechnung zu Grunde liegende Betrachtung eine übereinstimmende. Zwei verschiedene aber in einander überführbare Systeme A und B wurden, durch Lösung oder durch Verbrennung, in denselben Endzustand verwandelt. Der Unterschied $(a - b)$ der hierbei statthabenden Wärmeentwickelungen a und b giebt die Wärmeentwickelung bei der Ueberführung des Systems A in das System B.

Dieses allgemeine Verfahren der Ableitung des Energieunterschiedes der gleichen Mengen der gleichen Elemente in verschiedenen Anfangszuständen aus den Wärmeentwickelungen bei der Umwandlung in gleiche Endzustände ist vielfacher Anwendung fähig. Es lehrt dies z. B. auch folgende, einer gelegentlichen Anfrage entsprechende Berechnung.

Man wünscht zu wissen, wie viel Wärme erforderlich ist zur Verwandlung des Natriumdicarbonats in Natriummonocarbonat:

$$2\,NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \quad . \quad . \quad . \quad ?$$

Diese Wärmeentwickelung lässt sich erschliessen aus den bekannten Lösungswärmen der beiden Natriumcarbonate und der Kohlensäure. Setzt man für die Lösungswärmen die beobachteten Werthe

$Na_2CO_3 + Aq \ldots + 5\,540$ cal; $NaHCO_3 + Aq \ldots - 4270$ cal;
$CO_2 + Aq \ldots + 5\,880$ cal,

den letzten unter der Annahme, dass die Lösungswärme der Kohlensäure in reinem Wasser nicht wesentlich verschieden ist von derjenigen in einer sehr verdünnten Natriumcarbonatlösung, so hat man folgende Vorgänge:

$$Na_2CO_3 + H_2O + Aq + CO_2\ (\text{Gas}) = Na_2CO_3\ (\text{gelöst}) + H_2O + CO_2\ (\text{gelöst}) \ldots + 5\,540 + 5\,880 = + 11\,420;$$

$$2\,NaHCO_3 + Aq = Na_2CO_3\ (\text{gelöst}) + H_2O + CO_2\ (\text{gelöst}) \ldots 2.(- 4\,270) = - 8\,540.$$

Die Lösungsproducte sind in beiden Fällen die gleichen. Folglich ist der Unterschied der bei den beiden Vorgängen stattfindenden Wärmeentwickelungen gleich dem Unterschied der Energieinhalte der vor der Lösung vorhandenen Körper:

$$\text{Energieinhalt von } [Na_2CO_3 + H_2O + Aq + CO_2(\text{Gas})] - \text{Energieinhalt von } [2\,NaHCO_3 + Aq] = + 11\,420 - (- 8\,540) = + 19\,960 \text{ cal.}$$

Da nun der Energieinhalt des zur Lösung bestimmten Wassers Aq in beiden Fällen der gleiche ist, so hat man:

$$\text{Energieinhalt von } [Na_2CO_3 + H_2O + CO_2\ (\text{Gas})] - \text{Energieinhalt von } [2\,NaHCO_3] = + 19\,960 \text{ cal.}$$

Enthält aber das erste System $Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$ (Gas) an 19 960 cal mehr als das zweite $2\,NaHCO_3$, so müssen diesem zweiten 19 960 cal zugeführt und von ihm aufgenommen werden beim Uebergange in das erste, d. h. es findet dabei die Wärmeentwickelung statt:

$$2\,NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O\ (\text{flüssig}) + CO_2\ (\text{Gas}) \ldots - 19\,960 \text{ cal.}$$

Wird das Wasser nicht im flüssigen, sondern im gasförmigen Zustande vorausgesetzt, in welchem es beim Erhitzen des Natriumdicarbonats weggeht, so ist auch die Verdampfungswärme von 1 Mol. Wasser im Betrage von 9 660 cal noch aufzuwenden. Man hat dann weiter

$$2\,NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O(\text{Gas}) + CO_2(\text{Gas}) \ldots - 19\,960 - 9\,660 = - 29\,620 \text{ cal.}$$

Wird das nämliche System von Körpern durch verschiedene Vorgänge in verschiedene Endzustände übergeführt, so ergiebt der Unterschied der damit verknüpften Wärmeentwickelungen den Unterschied der Energieinhalte der verschiedenen Endsysteme oder die Wärmeentwickelung bei der Umwandlung des einen Endsystems in das andere (siehe das Beispiel auf S. 489).

Durchläuft ein Vorgang eine oder mehrere Zwischenstufen und sind die Wärmeentwickelungen von Stufe zu Stufe bekannt, so ergiebt

sich die Wärmeentwickelung für den Uebergang des Anfangszustandes in den Endzustand als die Summe der einzelnen Wärmeentwickelungen.

Es sei die Wärmeentwickelung für den Uebergang von Stickstoff und Wassserstoff in gelöstes Ammoniak zu bestimmen:

$$(N, H_3, Aq) \quad . \quad . \quad . \quad x.$$

Diese gesuchte Wärmeentwickelung x ist gleich der Summe der Wärmeentwickelungen bei der Bildung des Ammoniaks aus den Elementen und bei der Absorption des gebildeten Ammoniaks in Wasser, also

$$x = (N, H_3) + (NH_3, Aq).$$

Die Element-Bildungswärme des Ammoniaks ist nicht unmittelbar beobachtet worden, aber aus der Verbrennungswärme des Ammoniaks und seiner elementaren Bestandtheile abzuleiten (vergl. S. 398 u. 396):

Verbrennungswärme von H_3 . . .	3 . 34 180 =	102 540
„ „ N . . .	=	0
	Summe =	102 540
Verbrennungswärme von NH_3	=	90 650
	Unterschied =	11 890.

Daher ist (N, H_3) + 11 890.
Es wurde beobachtet (NH_3, Aq) . . . + 8 435.
Folglich ist die Bildungswärme des gelösten Ammoniaks

$$(N, H_3, Aq) \ldots + 11\,890 + 8\,435 = + 20\,325 \text{ cal.}$$

Wäre in irgend einer Zusammenstellung thermochemischer Daten nur die Bildungswärme des Ammoniaks als Gas und in gelöster Form aufgeführt, also

$$(N, H_3) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad + 11\,890,$$
$$(N, H_3, Aq) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad + 20\,325,$$

und man wollte die Lösungswärme des Ammoniaks wissen, so würde sich dieselbe als Differenz des zweiten und ersten der obigen Werthe ergeben:

$$(NH_3, Aq) = (N, H_3, Aq) - (N, H_3) = + 20\,325 - 11\,890 = + 8\,435.$$

Man hätte hieran zugleich ein Beispiel für gleiche Anfangs- aber verschiedene Endzustände (vergl. S. 488):

$$N + H_2 + Aq = NH_3 Aq \quad . \quad . \quad . \quad + 20\,325,$$
$$N + H_3 + Aq = NH_3 + Aq \quad . \quad . \quad + 11\,890.$$

Daher

$$NH_3 + Aq = NH_3 Aq \quad . \quad . \quad . \quad 20\,325 - 11\,890 = + 8\,435.$$

Derartige Betrachtungen gestatten, aus thermochemischen Daten anderweitige damit in Beziehung stehende abzuleiten. Sie werden auch benutzt zur Berechnung gesuchter thermochemischer Werthe aus den

Ergebnissen unmittelbarer Beobachtungen. Dieselben fussen auf den S. 203 ausgesprochenen Sätzen, welche ihrerseits in letzter Linie aus dem Grundsatz der Erhaltung der Energie folgen.

XXVII. Abhängigkeit chemischer Vorgänge von den Energieänderungen.

1. Verschiedene Beispiele.

Jeder chemische Vorgang, der durch eine Umlagerung von Elementatomen sich vollzieht und nach seiner Einleitung ohne weitere Vermittelung verläuft, ist erfahrungsmässig von einer Wärmeentbindung begleitet. Der Vereinigung von Wasserstoff mit Chlor zu Chlorwasserstoff, oder vielmehr der Umsetzung von 1 Mol. Wasserstoff mit 1 Mol. Chlor zu 2 Mol. Chlorwasserstoff entspricht die Wärmeentwickelung:

$$H_2 + Cl_2 = 2\,HCl \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad + 44\,000 \text{ cal.}$$

Diese Umsetzung, wenn sie einmal eingeleitet ist durch Erwärmung auf eine gewisse Temperatur oder durch einen Lichtstrahl, vollzieht sich rasch und vollständig zwischen allen Wasserstoff- und Chlormolekülen, welche in Berührung gebracht wurden.

Dagegen ist die in chemischer Beziehung ganz entsprechende Umsetzung zwischen Jod und Wasserstoff nicht ausführbar. Dieselbe ist aber in thermischer Hinsicht eine entgegengesetzte, insofern sie eine Wärmebindung bedingt:

$$H_2 + J_2 = 2\,HJ \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad - 12\,080 \text{ cal.}$$

Bei allen rasch verlaufenden chemischen Umsetzungen ist der Energieinhalt der Umsetzungsproducte geringer als derjenige der vor der Umsetzung vorhandenen Körper. Der Unterschied tritt während der Umsetzung als Wärme auf.

Hiermit ist aber nicht gesagt, dass umgekehrt Körper, welche unter Wärmeentbindung sich umsetzen könnten, dies auch unter allen Umständen thun. Wasserstoff und Chlor können bei niedriger Temperatur im Dunkeln in Berührung sein, ohne auf einander einzuwirken. Ja es giebt Körper, welche noch nie gewisse Umsetzungsproducte geliefert haben, obwohl diese unter Wärmeentbindung entstehen würden. Stickstoff und Wasserstoff verbinden sich nicht unmittelbar, wie Chlor und Wasserstoff, obgleich die Ammoniakbildung eine beträchtliche Wärmemenge entbinden würde:

$$N_2 + 3\,H_2 = 2\,NH_3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad + 23\,780 \text{ cal.}$$

Wenn also auch die Möglichkeit einer Wärmeentbindung nicht immer den Verlauf des betreffenden chemischen Vorgangs zur Folge hat, so ist dieselbe aber immerhin eine unerlässliche Vorbedingung für den nach erfolgter einmaliger Einleitung weiterhin unvermittelten glatten Vollzug chemischer Umsetzungen.

Würde ein chemischer Vorgang mit einer Wärmeabsorption verknüpft sein, d. h. ist der Energieinhalt der Umsetzungsproducte grösser als derjenige der vor der Umsetzung vorhandenen Körper, so vollzieht sich die Umsetzung im günstigsten Falle nur in dem Maasse, als die erforderliche Wärme zugeführt wird, wenn sie überhaupt dadurch ausführbar wird, was sehr häufig nicht zutrifft, in manchen Fällen nur in ganz engen Grenzen. Doch sollen die unter unmittelbarer Aufnahme von Wärme oder überhaupt von Energie zu verwirklichenden chemischen Vorgänge erst nachher etwas eingehender erörtert werden. Vorerst mögen die nächsten Aufführungen von Beispielen die im Allgemeinen sich kundgebende Abhängigkeit chemischer Umsetzungen von den damit verknüpften Wärmeentwickelungen darlegen.

Nach dem Erhitzen auf die Entzündungstemperatur verbinden sich Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser unter bedeutender Wärmeentbindung:

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O \text{ (flüssig)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad + 136\,720 \text{ cal.}$$

Dagegen lässt sich die Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff durch Erhitzen nicht einleiten. Aber es würde auch die Umsetzung z. B. zu Stickoxyd von einer Wärmebindung begleitet sein:

$$N_2 + O_2 = 2\,NO \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad - 43\,150 \text{ cal}$$ [1]).

Andererseits ist es aber nicht möglich, das Wasser zu Wasserstoffhyperoxyd direct höher zu oxydiren, während dagegen Stickoxyd leicht ein weiteres Sauerstoffatom aufnimmt. Im ersteren Falle würde eine Absorption von Wärme stattfinden müssen, im zweiten wird Wärme frei:

$$H_2O + O = H_2O_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad - 23\,070 \text{ cal.}$$

$$NO + O = NO_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad + 19\,570 \text{ cal.}$$

Demgemäss wird also Wasser nicht zu Wasserstoffhyperoxyd oxydirt, im Gegentheil zersetzt sich Wasserstoffhyperoxyd in Wasser und Sauerstoff unter Wärmeentbindung:

$$2\,H_2O_2 = 2\,H_2O + O_2 \quad . \quad . \quad . \quad + 23\,070 . 2 = + 46\,140 \text{ cal.}$$

Hiermit steht auch die Thatsache im Einklang, dass der Wasserstoff bei directer Oxydation stets nur Wasser und niemals Wasserstoffhyperoxyd liefert. Im ersteren Falle ist die Wärmeentbindung eine grössere als im letzteren:

[1]) J. Thomsen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, 1094.

$$H_2 + O = H_2O \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad + 68\,360 \text{ cal}$$
$$H_2 + O_2 = H_2O_2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad + 45\,290 \text{ cal}$$
$$\text{Unterschied} \quad 23\,070 \text{ cal.}$$

Es entsteht also diejenige Oxydationsstufe, deren Bildung am meisten Wärme frei macht, beim Wasserstoff die niedere, das Wasser und kein Wasserstoffhyperoxyd, beim Stickstoff bildet sich aus der niederen, dem Stickoxyd, die höhere, die Untersalpetersäure.

Da sonach die Darstellung des Wasserstoffhyperoxyds aus den Elementen nicht möglich ist, so kann man zu dieser Verbindung nur auf indirectem Wege gelangen. Es geschieht dies unter Zuhilfenahme fremder Energie, welche anderen chemischen Vorgängen entstammt, die man der Bildung des Wasserstoffhyperoxyds vorausgehen lässt und damit verknüpft. Man verbindet zunächst den wasserfreien Baryt mit Sauerstoff, was unter Wärmeentbindung geschieht:

$$2\,BaO + O_2 = 2\,BaO_2 \quad . \; . \; . \; . \; . \quad + 24\,200 \text{ cal.}$$

Das gebildete Baryumhyperoxyd behandelt man mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, wobei mit folgendem Vorgang eine Wärmeentbindung statt hat:

$$2\,BaO_2 + 4\,HCl\,(\text{verd.}) = 2\,BaCl_2\,(\text{gelöst}) + 2\,H_2O_2\,(\text{gel.})\,. + 44\,000 \text{ cal.}$$

Das Streben chemischer Systeme zur Annahme derjenigen Zusammensetzung, welche der grössten Wärmeentbindung entspricht, lässt sich auch am Verhalten des Baryumhyperoxyds und dessen Hydrats darlegen[1]). Baryumhyperoxyd ist im wasserfreien Zustande beständig, während es sich als Hydrat freiwillig langsam zersetzt, wie folgende Beobachtungsergebnisse näher darthun:

BaO_2, trocken	Jan. 1874: Ueberschüssiger Sauerstoff über Ba O . . . 9,4 Proc.
	Nov. 1877: „ „ „ „ . . . 9,2 „

$BaO_2, 7\,H_2O$; feucht (die Hälfte seines Gewichts Wasser beigemengt enthaltend)	Jan. 1874: Ba O = 76,5 Proc.; überschüssiger O . . . 8,0 „
	Nov. 1877: „ „ . . . 6,4 „
	Die Zersetzung wurde durch die Bildung von krystallisirtem Barythydrat, $BaO, 10\,H_2O$, verlangsamt, wodurch das benachbarte Superoxyd entwässert wird und im entstandenen Barythydrat eingeschlossen bleibt.

$BaO_2, 7\,H_2O$; unter Wasser aufbewahrt	Jan. 1874: Ba O = 76,5 Proc.; überschüssiger O . . . 8,0 Proc.
	Nov. 1877: „ „ . . . 0,28 „
	Es hatte sich kein Baryumcarbonat gebildet.

1) Berthelot, Compt. rend. 85, 880; Jahresber. für Chemie f. 1877, 88.

Diese verschiedenen Erscheinungen liessen sich voraussehen nach den einschlägigen Wärmeentwickelungen. Denn die Zersetzung des wasserfreien Baryumhyperoxyds absorbirt Wärme:

$$BaO_2 = BaO + O \ldots\ldots\ldots 12\,100 \text{ cal.}$$

Daher findet dieselbe nicht statt ohne Mitwirkung einer fremden Energie. Dagegen wird bei der Umwandlung des Baryumhyperoxyds in Baryummonohydrat und freien Sauerstoff Wärme entbunden:

$BaO_2 + H_2O$ (flüssig) $= BaO, H_2O + O$. . . + 5 520 cal
„ „ (fest) = „ „ . . . + 4 000 „
„ „ (Gas) = „ „ . . . + 15 200 „

Hiernach erklärt sich auch die [1]) unmittelbare Ersetzung des Sauerstoffs durch gasförmiges Wasser. Ebenso hat man für die höheren Hydrate:

$BaO_2, 7H_2O + 3H_2O$ (flüssig) $= BaO, 10H_2O + O$. . . + 10 600 cal
„ + „ (fest) = „ . . . + 6 400 „

Die letzte Umsetzung vollzieht sich schneller, wenn soviel Wasser zugegen ist, dass durch Lösung des jeweilig gebildeten Barythydrats der Verlauf der Reaction erleichtert wird. Das reine Baryumhyperoxydhydrat muss sich langsamer umsetzen, weil jedes Molekül krystallisirtes Barythydrat für seine Bildung eine gewisse Wassermenge den benachbarten Superoxydhydratmolekülen entzieht:

$$10(BaO_2, 7H_2O) = 7(BaO, 10H_2O) + 7O + 3BaO_2 \ldots + 19\,000 \text{ cal.}$$

Das so entwässerte Superoxyd bleibt beständig, bis etwa allmählich durch Infiltration von dem krystallinischen Barythydrat eingeschlossenes Wasser zu ihm gelangt.

Die Bildung der Verbindungen des Wasserstoffhyperoxyds mit Alkalien [2]) und insbesondere mit Baryt und mit Baryumhyperoxyd, sowie deren Zersetzung findet ebenfalls ihre Erklärung durch die damit verknüpften Wärmeentwickelungen, welche durch Messung der Lösungswärmen betreffender Verbindungen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure ermittelt wurden [3]):

BaO_2 (wasserfrei) $+ H_2O_2$ (verd.) $= BaO_2, H_2O_2$ (kryst.) . . + 10 200
BaO_2 (wasserfrei) $+ H_2O$ (flüssig) $= BaO_2, H_2O$ + 2 800
Wasser fest: + 1 400
$BaO_2 + 10H_2O$ (flüssig) $= BaO_2, 10H_2O$ (kryst.) + 18 200
Wasser fest: + 3 800
$H_2O_2 + BaO, H_2O$ (verd.) $= BaO_2$ (wasserf.) $+ 2H_2O$ + Wasser + 5 600
$2H_2O_2 + BaO, H_2O$ (verd.) $= BaO_2, H_2O_2 + 2H_2O$ + Wasser + 15 800
$BaO_2, H_2O_2 + BaO_2, H_2O + O$ + 14 200

[1]) Von Boussingault beobachtet.
[2]) Em. Schöne, Ann. Chem. 1878, **192**, 257; **193**, 241; 1879, **195**, 228; **196**, 58; Jahresber. für Chemie f. 1878, 197; f. 1879, 194.
[3]) Berthelot, Compt. rend. 1880, **90**, 334.

Bei Gegenwart von viel Wasser bildet sich das Hydrat $BaO_2, 10H_2O$ unter Entbindung von 29 600 cal:

$BaO_2, H_2O = BaO, H_2O + O$ + 2 800
$BaO_2, 10H_2O = BaO, 10H_2O + O$ + 11 800

So gelangt man zu dem ursprünglichen Zustand des Alkalis und zur Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds durch eine Reihenfolge von Umwandlungen, deren jede und deren Gesammtheit mit einer Wärmeentbindung verknüpft ist.

Eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure giebt Nitro- und nicht Sulfoderivate. Man hat für die Bildung der Benzolsulfosäure:

$C_6H_6 + SO_4H_2 = C_6H_6SO_3 + H_2O$. . . $+ 14\,400 + \alpha$,

wobei α die Lösungswärme der Benzolsulfosäure in Wasser bedeutet, welche einige Wärmeeinheiten nicht übersteigen wird; und für die Bildung des Nitrobenzols:

$C_6H_6 + NO_3H = C_6H_5NO_2 + H_2O$ + 36 600.

Der Ueberschuss $36\,600 - (14\,400 + \alpha) = 22\,200 - \alpha$ ist sehr gross und würde weder durch den Unterschied der Wärmeentwickelungen bei der Vereinigung von H_2O mit der überschüssigen Salpeterschwefelsäure noch durch den Unterschied der Lösungswärmen des Nitrobenzols und der Benzolsulfosäure in der gleichen Flüssigkeit aufgehoben werden. Sonach ist die Nothwendigkeit der Bildung des Nitroderivats zu Ungunsten des Sulfoderivats eine Folge der im ersteren Falle grösseren Wärmeentbindung [1]).

In ähnlicher Weise lassen sich chemische Vorgänge, welche für sich nicht unmittelbar ausführbar sind, weil sie eine Wärmebindung bedingen, verwirklichen, dadurch, dass man sie mit anderen Vorgängen verknüpft, welche eine überwiegende Wärmeentbindung verursachen. So giebt die Zersetzung der Haloïdverbindungen des Acetyls durch überschüssiges Wasser folgende Wärmeentwickelungen [2]):

$C_2H_3OCl + H_2O + xAq = C_2H_4O_2$ (gel.) $+ HCl$ (gel.) . . . + 23 300
$C_2H_3OBr + H_2O + xAq = C_2H_4O_2$ (gel.) $+ HBr$ (gel.) . . . + 23 300
$C_2H_3OJ + H_2O + xAq = C_2H_4O_2$ (gel.) $+ HJ$ (gel.) . . . + 21 400

Da die Lösungswärme der krystallisirbaren flüssigen Essigsäure in Wasser + 400 cal, diejenige des Chlorwasserstoffs HCl + 17 400 cal, des Bromwasserstoffs HBr + 20 000 cal, des Jodwasserstoffs + 19 570 cal beträgt, so ist ferner

[1]) Berthelot, Compt. rend. 86, 1302; Jahresber. für Chemie f. 1878, 14.
[2]) Berthelot und Louguinine, Ann. chim. phys. (5) 6, 289; Jahresber. für Chemie f. 1875, 88.

$C_2H_3OCl + H_2O = C_2H_4O_2$ (flüssig) $+ HCl$ (Gas) . . . $+ 5\,500$
$C_2H_3OBr + H_2O = C_2H_4O_2$ (flüssig) $+ HBr$ (Gas) . . . $+ 2\,900$
$C_2H_3OJ + H_2O = C_2H_4O_2$ (flüssig) $+ HJ$ (Gas) . . . $+ 1\,800$

Diese Umwandlungen gehen unter Wärmeentbindung vor sich. Folglich würde umgekehrt die Bildung der Säure-Chloride, -Bromide und -Jodide aus den Säurehydraten und den Wasserstoffsäuren der Halogene die gleichen Wärmemengen absorbiren. Dieselbe findet daher nur bei Gegenwart eines Körpers wie Phosphorsäureanhydrid oder Schwefelsäureanhydrid statt, welche bei der Vereinigung mit Wasser bedeutend mehr Wärme frei machen, so dass die Summe der Wärmeentwickelungen, der negativen und positiven, eine positive wird, z. B.:

$SO_3 + C_2H_4O_2 + HCl = C_2H_3OCl + SH_2O_4$. . ungefähr $+ 18\,000$
$P_2O_5 + 3\,C_2H_4O_2 + 3\,HCl = 3\,C_2H_3OCl + 2\,PH_3O_4$. . $+ 17\,600$

Die [1]) drei Vorgänge der Substitution von Chlor oder von Brom oder von Jod für ein Wasserstoffatom in der Essigsäure würden sich in chemischer Beziehung vollständig entsprechen, aber nicht in thermischer, wie die beigeschriebenen Wärmeentwickelungen bekunden:

$C_2H_4O_2 + Cl_2 = C_2H_3ClO_2 + HCl$ $+ 30\,000$
$C_2H_4O_2 + Br_2 = C_2H_3BrO_2 + HBr$ $+ 4\,800$
$C_2H_4O_2 + J_2 = C_2H_3JO_2 + HJ$ $- 18\,000$

Gemäss diesen Wärmeentwickelungen sind die beiden ersten Umsetzungen direct ausführbar, aber die directe Substitution des Jods für Wasserstoff kann nicht stattfinden. Im Gegentheil werden Acetyljodid und die jodirten Verbindungen im Allgemeinen leicht angegriffen durch Jodwasserstoff unter Ausscheidung von Jod:

$$CH_3OJ + HJ = C_2H_4O + J_2.$$

Acetylchlorid wird durch Jodwasserstoffgas in Acetyljodid umgewandelt:

$C_2H_3OCl + HJ = C_2H_3OJ + HCl$ $+ 3\,000$ cal.

Dagegen kann umgekehrt Jod durch Chlor ersetzt werden unter Anwendung von Silberchlorid:

$C_2H_3OJ + AgCl = C_2H_3OCl + AgJ$ $+ 7\,000$ cal.

Man sieht aus diesen Beispielen, wie thermochemische Betrachtungen als Führer dienen können bei der Wahl der Reactionen zur Bereitung dieses oder jenes bestimmten Körpers.

Das Jodsilber wird durch Chlor vollständig in Chlorsilber umgewandelt, unter Wärmeentbindung:

[1]) Berthelot und Louguinine, Ann. chim. phys. (5) 6, 299; Jahresber. für Chemie f. 1875, 89.

$$2\,AgJ + Cl_2 = 2\,AgCl + J_2 \quad . \; . \; . \quad + 31\,160.$$

Umgekehrt wird das Chlorsilber durch Jodwasserstoffsäure, sei diese gasförmig oder gelöst, vollständig zersetzt, ebenfalls unter Wärmeentbindung:

$$2\,AgCl + 2\,HJ\,(Gas) = 2\,AgJ + 2\,HCl\,(Gas) \; . \; . \; + 24\,920.$$

Diese beiden positiven Wärmeentwickelungen leiten sich in folgender Weise ab:

Einerseits ist nach S. 470

$$Ag_2 + Cl_2 = 2\,.\,29\,380 = + 58\,760 \text{ und}$$
$$Ag_2 + J_2 = 2\,.\,13\,800 = + 27\,600,$$

woraus

$$2\,AgJ + Cl_2 = 2\,AgCl + J_2 = 58\,760 - 27\,600 = + 31\,160.$$

Andererseits ist nach S. 476

$$Ag_2O + 2\,HCl\,(Gas) = 2\,AgCl + H_2O \; . \; . \; . + 77\,220,$$
$$Ag_2O + 2\,HJ\,(Gas) = 2\,AgJ + H_2O \; . \; . \; . + 102\,140;$$

da ferner die Absorptionswärme von HCl nach S. 450 = + 17 320 cal und von HJ nach S. 454 = + 19 210, so ist

$$Ag_2O + 2\,HCl\,(verd.) = 2\,AgCl + H_2O \; . \; . \; . + 77\,220 - 2\,.\,17\,320 = + 42\,580 \text{ cal},$$
$$Ag_2O + 2\,HJ\,(verd.) = 2\,AgJ + H_2O \; . \; . \; . + 102\,140 - 2\,.\,19\,210 = + 63\,720 \text{ cal}.$$

Man hat daher

$$2\,AgCl + 2\,HJ\,(Gas) = 2\,AgJ + 2\,HCl\,(Gas) \; . \; . \; . \; 102\,140 - 77\,220 = + 24\,920 \text{ cal},$$
$$2\,AgCl + 2\,HJ\,(verd.) = 2\,AgJ + 2\,HCl\,(verd.) \; . \; . \; . \; 63\,720 - 42\,580 = + 21\,140 \text{ cal}.$$

Der Verbindung des Kohlenoxyds mit Sauerstoff, mit Schwefel und mit Chlor entsprechen folgende Wärmeentwickelungen [1]:

$$CO + O = CO_2 \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . + 68\,200,$$
$$CO + S\,(Gas) = COS\,(Gas) \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . - 3\,600,$$
$$CO + Cl_2 = COCl_2\,(Gas) \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . + 18\,800.$$

Im Einklang hiermit vereinigt sich Kohlenoxyd unmittelbar mit Sauerstoff zu Kohlendioxyd und mit Chlor zu Kohlenoxychlorid, aber nicht mit Schwefel zu Kohlenoxysulfid, welcher letzteren Verbindung eine negative Bildungswärme zukommt.

Natrium wirkt auf Natriumhydroxyd bei Rothglühhitze nicht ein. Dagegen wird gemäss der umgekehrten Reaction

[1]) Berthelot, Compt. rend. 87, 573; Jahresber. für Chemie f. 1878, 99.

$$2\,Na_2O + H_2 = 2\,NaOH + Na_2$$

das Natriumoxyd durch Wasserstoff leicht in Natriumhydroxyd und Natrium zersetzt. Dieses Verhalten stimmt mit den thermochemischen Beziehungen. Es ist nämlich

$Na_2 + O + Aq$ $+ 155\,200$ (Thomsen),
$Na_2O + Aq$ $+ 55\,000$ (Beketoff)[1],

wonach

$Na_2 + O = Na_2O$ $155\,200 - 55\,000 = 100\,200$.

Ferner ist

$Na_2O + H_2O = 2\,NaOH$ $+ 35\,500$,
$H_2 + O = H_2O$ $+ 69\,000$;

somit

$2\,NaOH + Na_2 = 2\,Na_2O + H_2 \ldots 100\,200 - (69\,000 + 35\,500) = -4300$.

Demgemäss findet dieser Vorgang nicht statt, sondern der obige umgekehrte, welcher 4300 cal entbindet.

Die grössere Leichtigkeit, mit welcher Ozon oxydirend wirkt im Vergleich zum Sauerstoff, erklärt sich durch den grösseren Energieinhalt des Ozons:

$O_3 = O_2 + O$ $+ 29\,600$ cal [2]).

Indem also das eine der drei Sauerstoffatome des Ozons in Wirkung tritt unter gleichzeitiger Rückbildung von gewöhnlichem Sauerstoff werden 29 600 cal mehr entbunden als durch die Wirkung eines Atoms des gewöhnlichen Sauerstoffs.

Während die Chlorate unter Wärmeentbindung in Chloride und Sauerstoff zersetzt werden [3]):

$KClO_3$ (fest) $= KCl$ (fest) $+ 3\,O$ $+ 11\,000$ cal [4])
$NaClO_3$ (fest) $= NaCl$ (fest) $+ 3\,O$ $+ 12\,300$
$Ba_{1/2}ClO_3$ (fest) $= Ba_{1/2}Cl$ (fest) $+ 3\,O$ $+ 12\,600$

absorbirt schwach befeuchtetes Chlorkalium bei gewöhnlicher Temperatur Ozon und giebt geringe Mengen von Chlorat [5]). Hierbei gelangt also der Ueberschuss der Energie des Ozons zur Verwendung.

Mit den entgegengesetzten Zersetzungswärmen von Kalium-Chlorat und -Bromat einerseits und Kaliumjodat andererseits

1) N. Beketoff, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1879, 856; Jahresber. für Chemie f. 1879, 123.

2) Berthelot, Compt. rend. **82**, 1282; Ann. chim. phys. (5) **10**, 162; Jahresber. für Chemie f. 1876, 87; f. 1877, 103.

3) Berthelot, Jahresber. für Chemie f. 1877, 106.

4) Diese Zersetzung, welche nicht durch den umgekehrten Vorgang begrenzt wird, kann nach den Versuchen von R. Pictet, Compt. rend. **85**, 1214; Jahresber. für Chemie f. 1877, 69, nicht aufgehalten werden durch einen Druck von 320 atm.

5) Berthelot, Jahresber. für Chemie f. 1877, 89.

$$KClO_3 = KCl + O_3 \ldots\ldots + 11\,000$$
$$KBrO_3 = KBr + O_3 \ldots\ldots + 11\,100$$
$$KJO_3 = KJ + O_3 \ldots\ldots - 44\,100$$

steht in Einklang die leichte Zersetzbarkeit der beiden ersten Verbindungen und die erst bei höherer Temperatur und nur unter fortwährender Wärmezufuhr stattfindende Zersetzung des Kaliumjodats.

Nach den auf S. 447 gegebenen Bildungswärmen hat man für die Zersetzung des Chloralhydrats durch Alkohol:

$$C_2HCl_3O, H_2O + C_2H_6O = C_2HCl_3O, C_2H_6O + H_2O \ldots + 14\,400$$
$$- 12\,100 = + 2\,300 \text{ cal.}$$

Demgemäss wird bei der Destillation eines Gemenges von Chloralhydrat mit absolutem Alkohol das weniger flüchtige Wasser von dem flüchtigeren Alkohol verdrängt unter Bildung des erst bei 115^0 flüchtigen Alkoholats, während das bei 95^0 flüchtige Hydrat zersetzt wird. Doch erfordert die Vollendung der Reaction einen Ueberschuss von Alkohol wegen der theilweisen Dissociation des Alkoholats.

Nach Zusatz von Kalkmilch zu einer concentrirten warmen Lösung von Chlorcalcium scheidet sich beim Erkalten ein Calciumoxychloridhydrat, $CaCl_2, 3CaO, 16H_2O$, aus. Die Bildungswärme dieser Verbindung aus Calciumchlorid, Kalkhydrat und Wasser ist grösser als die Bildungswärme des Calciumchloridhydrats, $CaCl_2, 6H_2O$, aus Calciumchlorid und Wasser. Es beträgt nämlich nach S. 437 und nach S. 314 nebst S. 325

$$CaCl_2 + 3(CaO, H_2O) + 13H_2O \text{ (fest)} = CaCl_2, 3CaO, 16H_2O \ldots$$
$$\ldots + 15\,760 \text{ cal.}$$
$$CaCl_2 + 6H_2O \text{ (fest)} = CaCl_2, 6H_2O \ldots\ldots + 13\,110$$

Bei der Einwirkung wässeriger Cyanwasserstoffsäure auf Cadmiumoxyd entsteht das Cadmiumoxycyanidhydrat, $2CdCy_2, CdO, 5H_2O$, und nicht Cadmiumcyanid. Die Bildung der ersteren Verbindung ist mit der grösseren Wärmeentbindung verknüpft (siehe S. 438).

Concentrirte Ueberchlorsäure ist sehr unbeständig und wirkt energisch oxydirend; dagegen zeichnet sich die verdünnte Säure durch grosse Beständigkeit aus. Dieses Verhalten erklärt sich durch eine Vergleichung der Zersetzungswärmen (vgl. S. 443):

$$ClO_4H \text{ (rein, flüssig)} = Cl + {}^7/_2O + {}^1/_2H_2O \text{ (Gas)} \ldots + 9\,900$$
$$\text{„} \quad = Cl + {}^7/_2O + {}^1/_2H_2O \text{ (flüssig)} \ldots + 14\,900$$
$$ClO_4H \text{ (verdünnt)} = Cl + {}^7/_2O + {}^1/_2H_2O \text{ (flüssig)} \ldots - 4\,900$$

Wenn eine chemische Umsetzung unter gewissen Umständen unter Wärmeentbindung sich vollzieht und man vermag die Umstände so abzuändern, dass die Wärmeentbindung jetzt in entgegengesetzter Richtung liegt, so kann die Umsetzung selbst jetzt in entgegengesetzter Richtung vor sich gehen, aus den Umsetzungsproducten können sich

wieder die vor der Umsetzung vorhandenen Körper zurückbilden; man hat einen umkehrbaren chemischen Vorgang.

So kann durch eine Temperaturänderung, wenn sie derartig Zustandsänderungen bewirkt, dass die Energieverhältnisse wesentlich andere werden, eine Umkehrung des Zeichens der Wärmeentwickelung (+ in —) und somit auch die entgegengesetzte Reaction hervorgerufen werden:

Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt das Chlor, wenn auch langsam, das Wasser unter Bildung wässeriger Salzsäure und Abscheidung von Sauerstoff. Zwischen 200⁰ und 400⁰ wird umgekehrt das Salzsäuregas durch den Sauerstoff der Luft zersetzt unter Bildung von Wasserdampf und Abscheidung von Chlor.

Die bei diesen entgegengesetzten Vorgängen stattfindenden Wärmeentwickelungen leiten sich in folgender Weise ab. Einerseits ist für gewöhnliche Temperatur die Bildungswärme des Wassers und der gelösten Chlorwasserstoffsäure

$$2\,H_2 + O_2 = H_2O \text{ (flüssig)} \quad \ldots\ldots \quad + 138\,000 \text{ cal},$$
$$2\,H_2 + 2\,Cl_2 = 4\,HCl \text{ (gelöst)} \quad \ldots\ldots \quad + 157\,000 \text{ cal};$$

daraus folgt

$$2\,H_2O \text{ (flüssig)} + 2\,Cl_2 = 4\,HCl \text{ (gelöst)} + O_2 \ \ldots \ + 157\,000 - 138\,000$$
$$= + 19\,000 \text{ cal (a)}.$$

Andererseits ist für die höhere Temperatur die Bildungswärme des Wasserdampfes und des Chlorwasserstoffgases

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O \text{ (Gas)} \quad \ldots \quad + 116\,000 \text{ cal},$$
$$2\,H_2 + 2\,Cl_2 = 4\,HCl \text{ (Gas)} \quad \ldots \quad + 88\,000 \text{ cal};$$

daraus folgt

$$4\,HCl \text{ (Gas)} + O_2 = 2\,H_2O \text{ (Gas)} + 2\,Cl_2 \ \ldots \ + 116\,000 - 88\,000$$
$$= + 28\,000 \text{ cal (b)}.$$

Das Stattfinden der in chemischem Sinne entgegengesetzten Vorgänge (a) und (b) bei verschiedenen Temperaturen erklärt sich durch ihre Uebereinstimmung in thermischem Sinne, indem unter den verschiedenen Umständen jeder von beiden mit einer Wärmeentbindung verknüpft ist. Der Vorgang (a) ist in der Technik zur Ausführung gelangt als der Deacon'sche Process der Chlorbereitung.

In anderen Fällen kann die Anwendung der betreffenden Körper entweder für sich oder in Lösung entweder die eine oder die umgekehrte Umsetzung bedingen. So werden bei der Neutralisation von Quecksilberoxyd durch wässerige Cyanwasserstoffsäure und durch wässerige Chlorwasserstoffsäure folgende Wärmemengen entwickelt:

$$HgO + 2\,HCy \text{ (gelöst)} = HgCy_2 \text{ (gelöst)} + H_2O \ \ldots \ + 31\,000 \text{ cal},$$
$$HgO + 2\,HCl \text{ (gelöst)} = HgCl_2 \text{ (gelöst)} + H_2O \ \ldots \ + 18\,900 \text{ cal};$$

daraus folgt

$$HgCl_2 \text{ (gelöst)} + 2\,HCy \text{ (gelöst)} = HgCy_2 \text{ (gelöst)} + HCl \text{ (gelöst)} \ldots$$
$$\ldots + 31\,000 - 18\,900 = + 12\,100;$$

oder für festes Quecksilberchlorid, da dessen Lösungswärme — 3 300 cal beträgt, die ihm also bei der Lösung zugeführt wird und die es im festen Zustande weniger enthält als im gelösten

$$HgCl_2 \text{ (fest)} + 2\,HCy \text{ (gelöst)} = HgCy_2 \text{ (gelöst)} + HCl \text{ (gelöst)} \ldots$$
$$\ldots + 12\,100 - 3\,300 = + 8\,800.$$

Die vorstehende Umwandlung des Quecksilberchlorids durch wässerige Cyanwasserstoffsäure in Quecksilbercyanid ist mit einer Wärmeentwickelung verknüpft und findet demgemäss auch wirklich statt. Umgekehrt wird aber das Quecksilbercyanid durch Chlorwasserstoffgas in Quecksilberchlorid umgewandelt und mit diesem entgegengesetzten Vorgang ist ebenfalls eine Wärmeentbindung verknüpft, wie aus folgenden Erwägungen erhellt. 1 Mol. Salzsäuregas HCl entbindet bei der Absorption durch viel Wasser + 17 300 cal. Es enthält also jedes Molekül Chlorwasserstoff in Lösung an Energie 17 300 cal weniger als in Gasform. 1 Mol. gasförmigen Chlorwasserstoffs entbindet daher bei gleichen Umsetzungen 17 300 cal mehr als in verdünnter Lösung. Da nun bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Quecksilberoxyd das gebildete Quecksilberchlorid ungelöst bleibt und daher dessen Lösungswärme (— 3 300 cal für $HgCl_2$) nicht aufzuwenden ist, so geht die obige Gleichung,

$$HgO + 2\,HCl \text{ (gelöst)} = HgCl_2 \text{ (gelöst)} + H_2O \ldots + 18\,900,$$

über in

$$HgO + 2\,HCl \text{ (Gas)} = HgCl_2 \text{ (fest)} + H_2O \ldots + 18\,900 + 2 . 17\,300$$
$$+ 3\,300 = + 56\,800.$$

In gleicher Weise geht die Gleichung

$$HgO + 2\,HCy \text{ (gelöst)} = HgCy_2 \text{ (gelöst)} + H_2O \ldots + 31\,000$$

über in

$$HgO + 2\,HCy \text{ (Gas)} = HgCy_2 \text{ (fest)} + H_2O \ldots + 31\,000 + 2 . 6\,100$$
$$+ 3\,000 = 46\,200,$$

weil die Absorptionswärme für 1 Mol. Cyanwasserstoff + 6 100 cal und die Lösungswärme für $HgCy_2$ — 3 000 cal beträgt.

Da somit

$$HgO + 2\,HCl \text{ (Gas)} = HgCl_2 \text{ (fest)} + H_2O \ldots + 56\,800,$$
$$HgO + 2\,HCy \text{ (Gas)} = HgCy_2 \text{ (fest)} + H_2O \ldots + 46\,200,$$

so folgt daraus

$$HgCy_2 \text{ (fest)} + 2\,HCl \text{ (Gas)} = HgCl \text{ (fest)} + 2\,HCy \text{ (Gas)} \ldots$$
$$\ldots + 56\,000 - 46\,200 = + 10\,600 \text{ cal.}$$

Demnach ist die Umwandlung des Quecksilbercyanids durch Chlorwasserstoffgas in Quecksilberchlorid mit einer Wärmeentbindung verknüpft. Man hat somit die folgenden beiden entgegengesetzten Vorgänge, von denen aber ein jeder Wärme frei werden lässt:

$$HgCl_2 \text{ (fest)} + 2\,HCy \text{ (gelöst)} = HgCy_2 \text{ (gelöst)} + 2\,HCl \text{ (gelöst)} \ldots \ldots + 8\,800,$$

$$HgCy_2 \text{ (fest)} + 2\,HCl \text{ (Gas)} = HgCl_2 \text{ (fest)} + 2\,HCy \text{ (Gas)} \ldots + 9\,800.$$

Die Erscheinungen des *status nascendi* möchten ihre Erklärung darin finden, dass die grössere Verbindungsfähigkeit des im Entstehungszustande befindlichen Körpers auf der durch den Entstehungsvorgang gelieferten Energie beruht. Für manche Fälle liegen die einschlägigen thermochemischen Daten vor, um den bezüglichen Nachweis liefern zu können. So z. B. verbindet sich Kohlendioxyd nicht direct mit Wasserstoff zu Ameisensäure. Der Vorgang

$$CO_2 \text{ (gelöst)} + H_2 = CH_2O_2 \text{ (gelöst)} \ldots + 68\,360 - 75\,500 = - 7\,140 \text{ cal},$$

bedingt eine Energieaufnahme, wie der vorstehende Unterschied der Verbrennungswärmen der Componenten und der Verbindung ergiebt. Dieser Energiebedarf von 7 140 cal wird aber mehr als gedeckt durch die Wärmeentbindung bei der Bildung von Wasserstoff durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Wasser. Man hat nämlich

(Na_2, O, Aq)	. . .	+ 155 260	(siehe S. 449),
$-(H_2, O)$		— 68 360	(siehe S. 448),
$-2(Na, Hg_6)$	. . .	— 43 200	(siehe S. 446),
	Summe	+ 43 700 cal.	

Diese Wärmeentbindung von 43 700 cal überragt weitaus die Bindung von 7 140 cal. Demgemäss findet die Bildung der Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Wasserstoff statt bei Einwirkung von Natriumamalgam auf eine concentrirte wässerige Lösung von Ammoniumcarbonat.

Bei der in vielen Fällen beobachteten reducirenden Wirkung des Wasserstoffs in seiner Verbindung mit Jod als Jodwasserstoff, HJ, kommt die Energie zur Mitwirkung, welche bei der Spaltung des Jodwasserstoffs frei wird:

$$2\,HJ \text{ (Gas)} = H_2 + J_2 \text{ (fest)} \quad \ldots \quad + 12\,400 \text{ cal}.$$

In verdünnter Lösung besitzt Jodwasserstoff die reducirenden Wirkungen nicht, weil durch die Absorption viel Energie abgegeben wird:

$$2\,HJ \text{ (Gas)} + 800\,H_2O = 2\,HJ \text{ (verd.)} \ldots + 2 \,.\, 19\,210 = + 38\,420 \text{ cal}.$$

Die Zersetzungswärme des Jodwasserstoffs in verdünnter wässeriger Lösung ist also nicht mehr positiv, sondern hat einen erheblichen negativen Betrag:

$$2\,HJ \text{ (verd.)} = H_2 + J_2 \ldots + 12\,400 - 38\,420 = - 26\,020 \text{ cal}.$$

Wenn dagegen Jodwasserstoff in concentrirter Lösung reducirend wirkt, so kommt dies daher, dass bei der Absorption von Jodwasserstoff um so weniger Wärme abgegeben wird, je mehr Jodwasserstoff die Lösung schon enthält (siehe S. 338), dass also bei gesättigten oder nahezu gesättigten Lösungen die letzten Antheile des absorbirten Jodwasserstoffs in ihrem Energieinhalte dem gasförmigen Jodwasserstoff nahe kommen. In gleichem Verhältniss bezüglich der chemischen Wirkung steht ja auch eine concentrirte Lösung von Chlorwasserstoff zu gasförmigem Chlorwasserstoff (siehe S. 338 und 507).

Die eingehendere Erörterung der in den nachfolgenden Unterabtheilungen 2., 3., 4., und 5. angeführten Beispiele mag noch weiter zur Erläuterung und näheren Bestimmung der Abhängigkeit des chemischen Verhaltens von den Energieverhältnissen dienen.

2. Verhalten von Jod und von Brom gegen Schwefelwasserstoff.

Ein lehrreiches Beispiel für die Abhängigkeit des Eintritts und Verlaufs chemischer Vorgänge von den damit verknüpften Wärmeentwickelungen bietet das verschiedene Verhalten von Jod gegen Schwefelwasserstoff unter verschiedenen Umständen[1]). Bei Ausschluss von Wasser wirkt Schwefelwasserstoff auf Jod nicht ein, weder auf festes, noch auf gasförmiges, noch auf in trockenem Schwefelkohlenstoff gelöstes. Die Erklärung hierfür liegt in der negativen Wärmeentwickelung, welche bei der Umsetzung eintreten müsste:

$$2\,H_2S\ (\text{Gas}) + 2\,J_2\ (\text{fest}) = 4\,HJ\ (\text{Gas}) + S_2\ (\text{fest})\ \ldots\ -34\,000\ \text{cal.}$$

Diese negative Wärmeentwickelung setzt sich zusammen aus der Zersetzungswärme, d. h. der mit umgekehrtem Vorzeichen genommenen Bildungswärme von 2 Mol. H_2S: $= -4\,600 \cdot 2 = -9\,200$ cal und aus der, an sich negativen, Bildungswärme von 4 Mol. HJ: $= -6200 \cdot 4 = -24\,800$ cal; deren Summe beträgt: $(-9\,200) + (-24\,800) = -34\,000$ cal.

Gemäss den Regeln bezüglich der Wärmeentwickelung kann also die obige Umsetzung für sich allein nicht vor sich gehen. Dieselbe findet aber bei Gegenwart von Wasser statt, indem sich Schwefelwasserstoff mit Jod, welches in Wasser oder in sehr verdünnter wässeriger Jodwasserstoffsäure gelöst ist, zu Jodwasserstoff und Schwefel umsetzt, worauf ein bekanntes Verfahren zur Darstellung wässeriger Jodwasser-

[1]) Alex. Naumann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 177; ausführlich Ann. Chem. Pharm. 151, 145.

stoffsäure beruht. Der Grund hierfür liegt darin, dass bei Anwesenheit von Wasser durch die bedeutende positive Wärmeentwickelung bei der Lösung des gebildeten Jodwasserstoffs die negative Summe der sonstigen Wärmeentwickelungen überragt wird, dass also dann die Möglichkeit einer Wärmeentbindung gegeben ist und somit auch des Verlaufs der Umsetzung. Man hat nämlich bei Gegenwart von Wasser:

$$2\,H_2S\,(\text{gelöst}) + 2\,J_2\,(\text{gelöst}) = 4\,HJ\,(\text{gelöst}) + S_2\,(\text{fest}) \ldots + 34\,400 + x,$$

wo x die an sich negative unbeträchtliche Lösungswärme des Jods genommen mit positivem Vorzeichen bedeutet.

Diese positive Wärmeentwickelung setzt sich zusammen aus der Zersetzungswärme, d. h. der mit umgekehrtem Vorzeichen genommenen Bildungswärmen von 2 Mol. H_2S in Lösung: $= -\,9\,200 \,.\, 2 = -\,18\,400$; aus der Bildungswärme von 4 Mol. HJ in Lösung: $+\,13\,200 \,.\, 4 = +\,52\,800$; aus der an sich geringen Wärmemenge x, welche das Jod beim Lösen aufnimmt, also im gelösten Zustande mehr enthält, als im festen. Die Summe beträgt daher: $+\,52\,800 - 18\,400 + x = +\,34\,400$ cal.

Ausser dem geringfügigen x, welches man vernachlässigen darf, stellt der andere positive Summand die Bildungswärme des gelösten Jodwasserstoffs dar. Diese ihrerseits ist aber die Summe der Bildungswärme des Jodwasserstoffgases: $-\,6\,200 \,.\, 4 = -\,24\,800$ cal und der Lösungswärme des Jodwasserstoffgases: $+\,19\,400 \,.\, 4 = +\,77\,600$ cal, welche $77\,600 - 24\,800 = +\,52\,800$ cal, also den obigen positiven Summanden ergiebt. Die eigentliche Ursache der positiven Wärmeentwickelung bei Gegenwart von Wasser liegt demnach nur in der bedeutenden Absorptionswärme des Jodwasserstoffgases durch Wasser.

Nun wird aber durch Absorption gleicher Mengen von Jodwasserstoff um so weniger Wärme frei, je mehr Jodwasserstoff das Wasser schon enthält. Es muss daher der positive Summand der Gesammtwärmeentwickelung abnehmen mit der Zunahme des Jodwasserstoffgehalts der Flüssigkeit. Ist derselbe auf etwa $+\,18\,000$ cal herabgesunken, so heben sich die positiven und negativen Wärmeentwickelungen gegenseitig auf, die Gesammtwärmeentwickelung wird Null, der chemische Vorgang kommt zum Stillstand, wiewohl die entstandene Flüssigkeit fertig gebildeten Jodwasserstoff noch unter Wärmeentbindung aufnimmt.

Dieser durch den fraglichen chemischen Vorgang nicht überschreitbaren Grenze der Concentration der wässerigen Jodwasserstofflösung entspricht das specifische Gewicht 1,56 bei gewöhnlicher Temperatur bezogen auf Wasser von derselben Temperatur. Die bei 127° bis 128° unter gewöhnlichem Luftdruck überdestillirende Säure zeigt das specifische Gewicht 1,67 und eine bei 0° gesättigte Lösung sogar 1,99 [1]), also ein bedeutendes Hinausgehen über die obige durch 1,56 gegebene Concentration.

1) De Luynes, Jahresber. für Chemie f. 1864, 498.

Wird durch Zusatz von Wasser die Concentration verringert, so kommt die Umsetzung zwischen vorhandenem Jod und eingeleitetem Schwefelwasserstoff von Neuem in Gang, nimmt allmählich an Lebhaftigkeit ab und hört ganz auf, wenn sich der gebildete Jodwasserstoff angereichert hat bis zu dem specifischen Gewicht 1,56 der Lösung, das einem Gehalt von ungefähr 25 Proc. Jodwasserstoff entspricht.

Die Nothwendigkeit des Wassers für die Umsetzung von Jod und Schwefelwasserstoff in Jodwasserstoff und Schwefel zeigte sich auch dadurch, dass eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff auch bei Jahre langem Aufbewahren den Geruch nach Schwefelwasserstoff und die dunkle Färbung durch freies Jod nicht verlor, beim Schütteln mit Wasser aber sich entfärbte, wenn nicht überschüssiges Jod aufgelöst war, und sich trübte durch zunächst ausgeschiedenen Schwefel, der sich weiterhin in Schwefelkohlenstoff löst.

In einer stärkeren Jodwasserstofflösung, z. B. in der unter gewöhnlichem Luftdruck bei 127^0 übergehenden von dem specifischen Gewicht 1,67, erkennt man beim Schütteln mit Schwefelblumen an dem Geruch von gebildetem Schwefelwasserstoff die entgegengesetzte Umsetzung[1]:

$$S_2 + 4\,HJ\ (\text{conc.}) = 2\,H_2S\ (\text{gelöst}) + 2\,J_2\ (\text{gelöst}) \ldots + y,$$

denn diese wird jetzt unter Wärmeentwickelung verlaufen, da die frühere nur unter Wärmeabsorption vor sich gehen könnte, nachdem man eine Jodwasserstofflösung angewandt hat, deren Concentration noch grösser ist als diejenige, bei welcher durch allmähliche Abnahme der Lösungswärme des Jodwasserstoffs die Gesammtwärmeentwickelung gerade Null geworden war.

Für die Umsetzung von Brom statt des Jods mit Schwefelwasserstoff ist die Wärmeentwickelung eine dem Zeichen nach entgegengesetzte, eine positive:

$$2\,H_2S\ (\text{Gas}) + 2\,Br_2\ (\text{flüssig}) = 4\,HBr\ (\text{Gas}) + S_2\ (\text{fest}) \ldots$$
$$\ldots - 4\,500 . 2 + 8\,500 . 4 = + 25\,000\ \text{cal.}$$

Demgemäss wirkt trockener Schwefelwasserstoff auf trockenes flüssiges Brom ein unter Bildung von Bromwasserstoffgas und von klarem, braunem, flüssigem Bromschwefel, welcher durch die Vereinigung des ausgeschiedenen Schwefels mit Brom entsteht. Bei Gegenwart von Wasser nimmt die Wärmeentbindung noch um die Absorptionswärme des Bromwasserstoffs zu. Ist letztere nach Sättigung der Lösung mit Bromwasserstoff auf Null herabgesunken, so bleibt immerhin die obige Wärmeentbindung und bei der daher unbegrenzt fortgehenden Einwirkung ent-

[1]) Die Zersetzung von Jodwasserstoff in einer kalt gesättigten wässerigen Lösung durch Schwefel wurde zuerst beobachtet von Hautefeuille, Bull. soc. chim. (2) 7, 198; Jahresber. für Chemie f. 1867, 172.

weicht nun in Gasform der Bromwasserstoff in dem Maasse, in welchem er sich bildet [1]).

3. Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Metalllösungen.

Die Abhängigkeit chemischer Umsetzungen von dem positiven oder negativen Sinne der damit verknüpften Energieänderungen tritt auch hervor bei der thermochemischen Begründung der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Metalllösungen [2]), worauf die gruppenweise Scheidung der Metalle durch Schwefelwasserstoff beruht.

Gewisse Metalle werden schon in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle gefällt; andere erst in neutraler Lösung, durch Schwefelalkalien oder in üblicher Ausführung nach dem Uebersättigen mit Ammoniak durch Schwefelammonium. Diese Thatsache findet ihre einfache und ausreichende Erklärung in den thermochemischen Verhältnissen bei der Vergleichung der Neutralisationswärmen der betreffenden Basen einerseits durch Chlorwasserstoff und andererseits durch Schwefelwasserstoff.

Die folgende Zusammenstellung enthält bezüglich mehrerer aus salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbaren Salze die Wärmeentwickelungen bei den in der ersten Columne unter „Reaction“ bezeichneten Vorgängen für die den weiteren Columnen überschriebenen Basen:

Tabelle I.

Reaction	CdO_2H_2	PbO	CuO	HgO	Tl_2O	Cu_2O	Ag_2O
(Base, H_2S Aq)	27 370	29 200	31 670	45 300	38 490	38 530	58 510
(Base, 2HCl Aq)	20 290	15 390	15 270	18 920	27 520	14 660	42 580
Unterschied . .	+ 7 080	+ 13 810	+ 16 400	+ 26 380	+ 10 970	+ 23 870	+ 15 930

Bei der Umwandlung des salzsauren Salzes in Schwefelmetall wird die Neutralisationswärme für Salzsäure gebunden, da die Salzsäure von der Base wieder getrennt wird, und die Neutralisationswärme für Schwefel-

[1]) Alex. Naumann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876, 1574; Jahresber. für Chemie f. 1876, 80.

[2]) Bezüglich der Bildungswärme der Schwefelmetalle siehe J. Thomsen, Journ. f. prakt. Chem. (2) **19**, 1 bis 21; Jahresber. für Chemie f. 1878, 99.

wasserstoff wird frei. Die Gesammtwärmeentwickelung ist demnach gleich der Neutralisationswärme des Schwefelwasserstoffs vermindert um die Neutralisationswärme der Salzsäure. Da für die Basen der Tabelle I dieser Unterschied durchgehend positiv ist, so ist der Vorgang mit einer Wärmeentbindung verknüpft, daher vollzieht er sich. Cadmium, Blei, Kupfer, Quecksilber, Thallium, Silber werden aus nicht allzu stark salzsauren Lösungen vollständig durch Schwefelwasserstoff als den gelösten Oxyden entsprechende Schwefelmetalle gefällt.

Dass gasförmige oder sehr concentrirte Salzsäure umgekehrt die betreffenden Schwefelmetalle unter Entbindung von Schwefelwasserstoff zersetzt, bestätigt gleichfalls die Abhängigkeit der chemischen Vorgänge von der Möglichkeit einer Wärmeentbindung. Es werden nämlich bei der Absorption der in obiger Tabelle in Rechnung gezogenen Chlorwasserstoffmenge, nämlich von 2 HCl durch viel Wasser 2 . 17 320 = 34 640 cal entbunden; bei der Absorption von H_2S nur 4 750 Wärmeeinheiten. Daher beträgt der Energieinhalt und somit die Neutralisationswärme für gasförmige 2 HCl um 34 640 cal mehr als für verdünnte Säure, und ebenso für gasförmigen H_2S um 4 750 cal mehr als für in Wasser gelösten. Wenn man sonach beide Säuren, statt in verdünnten Lösungen, als Gase anwendet, so wächst die Neutralisationswärme von 2 HCl um 34 640 cal, für H_2S nur um 4 750 cal. Hiernach erhält man bei Ausschluss von Wasser folgende Wärmeentwickelungen, welche sich aus den Zahlen der Tabelle I durch Zuzählen einerseits von 34 640 und andererseits von 4 750 ergeben:

Tabelle II.

Reaction	CdO_2H_2	PbO	CuO	HgO	Tl_2O	Cu_2O	Ag_2O
(Base, H_2S) . .	32 120	33 950	36 420	50 050	43 240	43 280	63 260
(Base, 2 HCl) .	54 930	50 030	49 910	53 560	62 160	49 300	77 220
Unterschied . .	— 22 810	— 16 080	— 13 490	— 3 510	— 18 920	— 6 020	— 13 960

Für die gasförmigen Säuren dreht sich hiernach das Verhältniss um. Es übertrifft die Neutralisationswärme von 2 HCl diejenige von H_2S. Somit würde die Zersetzung der Chlormetalle durch Schwefelwasserstoff mit einer Wärmebindung verknüpft sein. Sie findet daher nicht statt. Dagegen vollzieht sich der umgekehrte Vorgang, die Zerlegung der Schwefelmetalle durch Chlorwasserstoffgas, wobei die Wärmeentwickelung gleich ist den obigen Unterschieden der Tabelle II genommen mit positivem Vorzeichen.

In ihrem thermischen Verhalten und somit auch in der chemischen Wirkung steht aber eine concentrirte Salzsäure dem gasförmigen Chlorwasserstoff sehr nahe. Denn beim Entstehen der wässerigen Lösung durch Absorption des Chlorwasserstoffgases durch Wasser wird von einer gewissen Concentration ab die anfänglich von 2 HCl entbundene Wärmemenge von 34 640 cal immer kleiner bis zum Werth Null bei vollständiger Sättigung. Es besitzen also die letzten Antheile des absorbirten Chlorwasserstoffs fast noch die gleiche Energie wie im Gaszustande. Daher wirkt concentrirte rauchende Salzsäure in genügender Menge nahezu wie Chlorwasserstoffgas.

Hiernach werden ebenfalls aus thermochemischen Gründen in concentrirter salzsaurer Lösung die Metalle Cadmium, Blei, Kupfer, Quecksilber, Thallium, Silber durch Schwefelwasserstoff nicht, beziehungsweise nicht vollständig, als Schwefelmetalle ausgeschieden. Im Gegentheil werden die Schwefelverbindungen derselben durch concentrirte Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwickelung zersetzt. Diese Umkehrung des chemischen Vorgangs je nach der Anwendung von concentrirter oder von verdünnter Salzsäure ist auch für das Antimon beobachtet worden.

Schwefelantimon wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Salzsäure, welche die Concentration $HCl, 6H_2O$ überschreitet, unter Wärmeentbindung zersetzt in Chlorantimon und Schwefelwasserstoff. Verdünnt man die entstandene Flüssigkeit durch Zusatz von Wasser über die erwähnte Grenze, so veranlasst der gelöst gebliebene Schwefelwasserstoff die Rückbildung von gelbem Schwefelantimon. Abermaliger Zusatz von concentrirter Salzsäure verursacht eine Auflösung des sich in Chlorantimon und Schwefelwasserstoff wieder umsetzenden Schwefelantimons, wiederholter Zusatz von Wasser verursacht eine abermalige Fällung von Schwefelantimon. In dieser Weise können die beiden entgegengesetzten Umsetzungen

$$Sb_2S_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2S$$

und

$$2SbCl_3 + 3H_2S = Sb_2S_3 + 6HCl$$

in mehrfacher Folge wiederholt werden. Mit der Verdünnung nimmt der Energieinhalt der Salzsäure so rasch ab, dass die Neutralisationswärme der verdünnten Salzsäure durch Antimonoxyd geringer wird als diejenige des Schwefelwasserstoffs; daher die Ausscheidung des Schwefelmetalls durch Wasserzusatz. Durch Zufuhr von Chlorwasserstoff über die Gleichgewichtsmenge hinaus erhält die Neutralisationswärme des Antimonoxyds durch die jetzt concentrirtere Salzsäure wieder das Uebergewicht über diejenige durch Schwefelwasserstoff; daher die Wiederauflösung des Schwefelmetalls unter Abscheidung von Schwefelwasserstoff beim Zusatz genügender Mengen concentrirter Salzsäure. Die Richtung also, in welcher zwischen Antimonoxyd, Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff

der chemische Vorgang verläuft, bestimmt sich durch die mit den Concentrationsverhältnissen wechselnde Richtung, in welcher die Möglichkeit einer Wärmeentbindung liegt.

Eine andere Gruppe von Metallen kann durch Schwefelwasserstoff aus salzsauren Lösungen nicht gefällt werden, wie die nachverzeichneten Wärmeentwickelungen lehren:

Tabelle III.

Reaction	MnO_2H_2	FeO_2H_2	NiO_2H_2	CoO_2H_2	ZnO_2H_2
(Base, H_2SAq) . .	10 700	14 570	18 630	17 410	18 580*)
(Base, $2HClAq$) . .	22 950	21 390	22 580	21 140	20 290
Unterschied	— 12 250	— 6 820	— 3 950	— 3 730	— 1 710

*) Dieser Werth ist das Mittel aus den Bestimmungen von Thomsen und von Berthelot.

Es übertrifft also die Verbindungswärme dieser Basen mit Chlorwasserstoff diejenige mit Schwefelwasserstoff. Die Umwandlung der gelösten Chloride in gefällte Sulfide würde daher die neben „Unterschied“ verzeichneten Wärmeabsorptionen bedingen. Sie findet daher nicht statt; sondern umgekehrt werden unter Wärmeentbindung die betreffenden Schwefelmetalle auch durch verdünnte Salzsäure zersetzt.

Anders aber gestalten sich die Verhältnisse, wenn man nach dem Neutralisiren oder Uebersättigen der Lösungen durch Ammoniak Schwefelammonium oder überhaupt Schwefelalkalien anwendet, also den Schwefelwasserstoff in neutraler oder alkalischer Lösung einwirken lässt. Dann kommen noch ferner in Betracht die nachverzeichneten Verbindungswärmen des Ammoniaks oder der Alkalien mit Schwefelwasserstoff und mit Chlorwasserstoff:

(Na_2OAq, H_2SAq)	+ 7 750 cal
(Na_2OAq, $2HClAq$)	+ 27 450 „
Unterschied	19 700 cal
($[NH_4]_2OAq$, H_2SAq)	+ 6 270 cal
($[NH_4]_2OAq$, $2HClAq$)	+ 24 720 „
Unterschied	18 450 cal

Die Verbindungswärmen der Alkalien mit Salzsäure übertreffen also bei Weitem diejenigen mit Schwefelwasserstoff. Die daher stattfindende Zersetzung der Schwefelalkalien durch Salzsäure macht Wärmemengen frei, welche beträchtlich grösser sind, als die nach Tabelle III für die

Zersetzung der Chlormetalle durch Schwefelwasserstoff aufzuwendenden. Mithin findet eine Wärmeentbindung statt, wenn man beide Paare von Vorgängen combinirt, d. h. wenn man in neutraler Lösung die betreffenden Chlormetalle mit Schwefelnatrium oder Schwefelammonium behandelt. Unter diesen Umständen werden die Metallchloride in sich ausscheidende Metallsulfide und die Alkalisulfide in Alkalichloride verwandelt. Wenn dies z. B. in einer Eisenoxydullösung geschieht, so hat man folgende Einzelvorgänge:

	Wärmeentwickelung
1. Trennung des Eisenoxyduls von der Salzsäure	— 21 390
2. Vereinigung des Eisenoxyduls mit Schwefelwasserstoff .	+ 14 570
3. Trennung des Ammoniaks vom Schwefelwasserstoff . .	— 6 270
4. Vereinigung des Ammoniaks mit Salzsäure.	+ 24 720
Gesammtsumme	+ 11 630 cal.

Die Gesammtsumme der Wärmeentwickelungen bei der Umwandlung von salzsaurem Eisenoxydul durch Schwefelammonium in Schwefeleisen ist eine positive. Daher vollziehen sich die einschlägigen unter einander verketteten Vorgänge. Aus gleichem Grunde werden alle Metalle der Tabelle III, nämlich Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Zink, welche in salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden, als Schwefelmetalle erhalten, wenn man den Schwefelwasserstoff in neutraler oder alkalischer Lösung anwendet, also bei Zusatz von Schwefelammonium zu der mit Ammoniak neutralisirten oder übersättigten Lösung.

Bekanntlich verhalten sich die salpetersauren Lösungen der Metalle in gleicher Weise wie die salzsauren. Nach vorstehenden Erörterungen liegt die thermische Erklärung schon darin, dass die Neutralisationswärmen der Salpetersäure mit denjenigen der Salzsäure nahezu übereinstimmen (siehe S. 195 u. 204 ff.). Sonach ergeben sich nahezu die gleichen Wärmeentwickelungen, wenn man in den betrachteten Vorgängen für Salzsäure die Salpetersäure einführt.

Wie streng die chemischen Eigenschaften von den mit den chemischen Vorgängen verknüpften Energieänderungen abhängen, mag noch folgender ebenfalls auf das Verhalten gegen Schwefelwasserstoff bezügliche Fall lehren. Das in der Tabelle III auf S. 508 aufgeführte Zink wird aus salzsauren Lösungen nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt, weil hierzu eine Wärmebindung von 1 710 cal erfordert werden würde. Dagegen scheidet sich aus essigsaurer Lösung bei Zuführung von Schwefelwasserstoff Schwefelzink aus. Auch dieses chemisch entgegengesetzte Verhalten steht in vollem Einklang mit dem Grundsatz der grössten Wärmeentbindung. Es beweist dies folgende Vergleichung der einschlägigen Wärmeentwickelungen:

$(ZnO\,Aq, H_2S\,Aq)$	+ 18 580 cal
$(ZnO\,Aq, 2\,C_2H_4O_2\,Aq)$.	+ 18 030 „
Unterschied	+ 550 cal.

In essigsaurer Lösung zeigt sich also ein Ueberschuss der Wärmeentwickelung von 550 cal zu Gunsten der Bildung des Schwefelmetalls. Diese muss sich daher in diesem Falle vollziehen, wie sie in salzsaurer Lösung nicht eintreten kann, und zwar gleichfalls aus thermischen Gründen.

Nach den vorstehenden Ausführungen liegen der Scheidung der schweren Metalle in solche, welche schon in salzsaurer oder salpetersaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, und in solche, welche hierauf erst in neutraler Lösung durch Schwefelalkalien ausfallen, thermische Verhältnisse zu Grunde. Weiterhin sind nun die aus der Vereinigung des Schwefelwasserstoffs mit den Alkalien und Erdalkalien hervorgehenden Verbindungen löslich. Zudem würden sich dieselben nach den betreffenden thermochemischen Daten bei einem Ueberschuss von Salzsäure oder Salpetersäure überhaupt nicht bilden können.

Somit erklärt sich die Scheidung der Metalle überhaupt, der leichten und der schweren, in drei Gruppen, von welchen die erste durch Schwefelwasserstoff aus salzsaurer oder salpetersaurer Lösung gefällt wird, die zweite erst aus neutraler Lösung durch Schwefelammonium ausfällt, und die dritte auf beide Weisen gelöst bleibt, durch die mit den in Betracht kommenden chemischen Vorgängen verknüpften Wärmeentwickelungen.

Vermöge der geringen Bildungswärme des Schwefelwasserstoffs, (H_2, S) . . . + 4 510 cal, zersetzen die Metalle, selbst Silber, den Schwefelwasserstoff unter geeigneten Umständen, da die Bildungswärme der meisten Schwefelmetalle viel höher ist und selbst für das Schwefelsilber Ag_2S . . . + 5 310 cal beträgt (siehe S. 458).

4. Gegenseitige Verdrängung des Sauerstoffs und der Haloïde aus einfachen Verbindungen.

Die gegenseitige Verdrängung des Sauerstoffs, Chlors, Broms und Jods aus ihren Verbindungen mit den Metallen, den Metalloïden und dem Wasserstoff[1]) regelt sich nach dem Vorzeichen der Umsetzungswärme. Es hängen die vergleichbaren Einwirkungen der Halogene und des Sauerstoffs auf die verschiedenen Metalle und Metalloïde, und insbesondere die gegenseitige Verdrängung zwischen dem Jod und Sauerstoff, weder vom Typus noch von der ato-

[1]) Berthelot, Compt. rend. **86**, 628, 787, 859, 920; **87**, 575, 667; Chem. Centralbl. 1878, 251, 313, 327, 376, 781; 1879, 9; Ann. chim. phys. (5) **15**, 185 bis 220 u. **16**, 442 bis 447.

mistischen noch irgend einer anderen Formel[1] der Verbindungen ab. Aber sie hängen ab von den Wärmemengen, welche entbunden werden durch die directe Verbindung der Metalle oder Metalloïde mit äquivalenten Mengen eines jeden der gegnerischen Elemente. Die Kenntniss dieser Wärmemengen reicht aus, um den Sinn, die Besonderheiten und selbst die Umkehrung der Reactionen vorauszusehen. Die Gesammtheit der Erfahrungsthatsachen wird in dieser Hinsicht verknüpft durch eine klare und bestimmte Theorie, welche die entgegengesetzten Einwirkungen der Verbindungen unter einander und in Beziehung zu den einfachen Körpern ableitet aus der Kenntniss der Wärmeentwickelung bei der Bildung jeder Verbindung, vorausgesetzt, dass man auch die eigenthümlichen Bedingungen des Bestehens dieser einzeln für sich betrachteten Verbindung kenne im festen oder gasförmigen Zustande, wasserfrei, mit Wasser verbunden oder gelöst, mit dem Grad der Beständigkeit oder der Dissociation bei jeder Temperatur, inmitten eines jeden Mittels, d. h. genau unter den Umständen, unter welchen sie vorher besteht oder vielmehr sich während der Reaction selbst bilden muss.

Für die Vereinigung der eigentlichen Metalle mit Sauerstoff, Chlor, Bromgas und Jodgas zu festen wasserfreien Verbindungen hat man folgende Wärmeentwickelungen:

Metall	$\frac{1}{2}O = 8$	$Cl = 35{,}5$	$Br = 80$	$J = 127$
K . . .	∠ 69 800*)	105 000	100 400	85 400
Na . . .	∠ 67 800*)	97 300	90 400	74 200
Ca . . .	66 000	85 100	75 800	59 300
Sr . . .	65 700	92 300	84 000	nahezu 67 000
Mg . . .	nahezu 74 900**)	75 500	nahezu 70 000	„ 54 000
Mn . . .	„ 47 400**)	56 000	„ 50 000	„ 34 000
Fe . . .	„ 34 500**)	41 000	„ 35 000	„ 20 000
Zn . . .	43 200	48 600	43 100	30 000
Cd . . .	nahezu 33 200**)	46 600	42 100	27 900
Pb . . .	25 500	42 600	38 500	26 400
Cu_2 . .	21 000	33 100	30 000	21 900
Hg . . .	15 500	31 400	30 400	22 400
Hg_2 . .	21 100	40 900	39 200	29 200
Ag . . .	3 500	29 200	27 700	19 700

*) Diese Zahl bezieht sich auf die Bildung des Hydrats, schliesst also die Vereinigung mit $HO_{1/2}$ in sich, welche nach Analogie der alkalischen Erden mindestens 8000 bis 10 000 cal ausmacht.

**) Diese Zahl begreift die Hydratationswärme in sich, welche nach Analogie des Zinkoxyds (— 1400) und des Bleioxyds (+ 1200) sehr gering ist.

Diese Zahlen gelten für gewöhnliche Temperatur. Würde man sie auf 400° oder 500° beziehen, unter der Voraussetzung, dass die Verbindungen fest bleiben und die Componenten gasförmig, so würde die thermische Abweichung zwischen der Bildung eines Oxyds und derjenigen eines Haloïdsalzes um + 1 000 bis + 800 cal im Mittel zu Gunsten des Oxyds wachsen.

Nach diesen Werthen muss das gasförmige Chlor alle Bromide und Jodide der Metalle zersetzen, wie die Erfahrung bestätigt; es zersetzt sie ebensowohl im gelösten Zustande, wie die Bildungswärmen der gelösten Salze erweisen könnten. Das Brom muss ebenfalls alle Jodide, sowohl wasserfrei als gelöst zersetzen. Der Sauerstoff giebt zu wechselnden Resultaten Anlass und ist dadurch zur Erprobung der thermischen Theorie besonders geeignet. Die beiden Erscheinungen, die thermische und die chemische ändern wiederholt das Zeichen in der Reihe der Metallverbindungen, und zwar gleichzeitig.

Das Chlorgas muss nach den obigen Zahlen alle wasserfreien Metalloxyde der Tabelle zersetzen. Die Erfahrung bestätigt dies bei angemessener Temperaturerhöhung. Die nämliche Reaction findet auch für die Oxyde des Goldes und Platins u. s. w. statt. Aber die letzteren sind an sich leicht zersetzbar durch Wärme allein. Wegen einer entsprechenden, wenn auch mehr begrenzten Zersetzung sind auch die Eisen- und Kupferverbindungen von der Tabelle ausgeschlossen worden. Die Oxyde der Erdmetalle und mehrere andere absorbiren schon in der Kälte Chlor unter Bildung von unterchlorigsauren Salzen und anderen secundären Producten, welche aber bei steigender Temperatur zerstört werden, so dass sich die Reaction auf eine reine und einfache directe Einführung des Chlors für Sauerstoff zurückführt. Die entgegengesetzte Substitution, diejenige des Chlors durch Sauerstoff, kann mit verschiedenen Metallen und Metalloïden statthaben, die saure Chloride bilden, wie Phosphor, Silicium u. s. w., deren Bildungswärme von derjenigen der entsprechenden Oxyde übertroffen wird (siehe S. 516 bis 519).

Das gasförmige Brom muss fast alle Metalloxyde der Tabelle zersetzen unter Bildung von Metallbromiden und freiem Sauerstoff. Die Erhitzung dieser Oxyde im Bromdampf reicht aus zu ihrer Umwandlung in Bromide unter Entbindung von Sauerstoff. Der umgekehrte Ersatz, d. h. derjenige des Broms durch Sauerstoff, muss sich mit gewissen Metallen und Metalloïden leichter vollziehen als derjenige des Chlors durch Sauerstoff, weil die Wärmeentbindung bei der Vereinigung mit dem nämlichen Element in allen bekannten Fällen für das Brom geringer ist als für das Chlor. Erhitzt man z. B. ein Stück Arsenbromür im trockenen Sauerstoff gegen 400°, so entwickelt sich reichlich Brom, während Sauerstoff absorbirt wird. Selbst in der Reihe der eigentlichen Metalle halten sich Sauerstoff und Brom das Gleichgewicht gegenüber dem Zink, indem die Wärmeentwickelungen gegen 400° bis 500° nahezu die gleichen sind. Wirklich entbindet ein trockener Sauerstoffstrom Brom aus bis zur

flüchtigung erhitztem Zinkbromid; aber die Reaction ist unvollständig. Bei Magnesiumbromid findet die nämliche Reaction statt, ebenfalls im Einklang mit den wahrscheinlichen Wärmewerthen. Mit den Bromiden von Kalium, Natrium, Baryum, Calcium, Silber bemerkt man nichts Analoges. Dagegen wird wasserfreies Manganbromür leicht zersetzt durch trockenes Sauerstoffgas gegen Dunkelrothgluth unter Entwickelung von Brom und Bildung von Manganoxyd. Es konnte dies vorausgesehen werden nach den das Chlor betreffenden Thatsachen (s. S. 518), da die Wärme bei der Bromirung der Metalle stets geringer ist als bei der Chlorirung.

Die gegenseitigen Verdrängungen zwischen Jodgas und Sauerstoff verdienen eine ganz besondere Beachtung. In der That sind die aus den Zahlen der Tabelle sich ergebenden Voraussetzungen sehr geeignet zur Erörterung und Prüfung der Theorie vermöge ihrer Verschiedenheit je nach der Natur der Metalle, welche mit den beiden elektronegativen Elementen zusammenkommen. Von Kalium und Natrium muss bei geeigneter Temperatur das Jod den Sauerstoff vollständig verdrängen, wie bei Dunkelrothgluth wirklich beobachtet wurde [1]). Jedoch kann die entgegengesetzte Reaction, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, beobachtet werden bei niedrigerer Temperatur und unter besonderen Bedingungen. Wirklich absorbirt Kaliumjodid gegen 400° bis 500° den Sauerstoff unter Bildung eines basischen Kaliumjodats und von Polyjodid. Diese Reaction ist aber im Einklang mit der grösseren Wärmeentbindung, denn die Bildung eines jeden Aequivalents Jodat durch Einwirkung von Sauerstoff auf Kaliumjodid würde bei gewöhnlicher Temperatur 44 100 cal entbinden und diese Energie wirkt ergänzend mit bei der gleichzeitigen Verdrängung einer gewissen Menge Jod durch Sauerstoff. Dagegen muss nach den Zahlen der Tabelle vom Calcium und den Erdmetallen der Sauerstoff das Jodgas direct verdrängen. Schmilzt man Calciumjodid, um es wasserfrei zu erhalten, in einer indifferenten Atmosphäre, füllt den Ballon nach dem Erkalten mit trockenem Sauerstoff und erhitzt von neuem, so entwickelt sich vom Wiederbeginn des Schmelzens an reichlich Jod unter dem Sauerstoffstrahl und man kann so reinen Kalk erhalten. Dieser Versuch gelingt gleichfalls mit den wasserfreien Jodiden von Baryum, Lithium und Strontium. Jedoch können Kalk, Baryt und Strontian Jod absorbiren ohne Sauerstoff zu entbinden [2]), ohne Zweifel unter Bildung von Jodat. Aber es ist dies eine secundäre Reaction, deren Producte unter dem Einfluss einer höheren Temperatur oder eines Ueberschusses von Sauerstoff verschwinden. Die unmittelbare und reichliche Verdrängung des Jodgases durch Sauerstoff gelingt ebenfalls bei Magnesiumjodid und Zinkjodid, und gleich gut mit Cadmiumjodid, einem schönen krystallisirten und wasserfreien Körper. Denn es ist z. B. nach S. 511

[1]) Von Gay-Lussac.
[2]) Nach Gay-Lussac.

$Cd + O = CdO$ nahezu $2 . 33\,200 = + 66\,400$ cal,

$Cd + J_2 = CdJ_2$ $2 . 27\,900 = + 55\,800$ cal;

wonach

$CdJ_2 + O = CdO + J_2$. . . nahezu $66\,400 - 55\,800 = + 10\,600$ cal.

Trockenes Manganjodür fängt im Sauerstoff Feuer und verbrennt wie Zunder, unter Jodentwickelung zu Manganoxyd. Die erwärmten Jodüre des Zinns und Arsens werden so stark von Sauerstoff angegriffen, dass sie Feuer fangen und mit einer fahlblauen Flamme verbrennen zu Zinnoxyd und arseniger Säure. Die Verbrennung des Aluminiumjodids war schon früher bemerkt worden [1]), der Dampf derselben detonirt beim Mischen mit Sauerstoff. Eine ähnliche Beobachtung war beim Titanjodid gemacht worden [2]). Bekanntlich findet das Gleiche statt bei den Jodüren des Phosphors, des Siliciums und wahrscheinlich auch der anderen Metalloïde. Aber das thermische Zeichen der Erscheinung bleibt unentschieden für Bleijodür und das Protojodür des Kupfers, wahrscheinlich auch für Wismuthjodür. Daher treten hier wieder als bemerkenswerthe Umstände die Erscheinungen des Gleichgewichts und der Dissociation auf, welche ohne Zweifel von der Bildung secundärer Verbindungen, von Oxyjodiden und anderen, begleitet sind, wodurch es möglich wird, nach Belieben jedes der Elemente durch sein gegnerisches zu ersetzen, je nach den relativen Verhältnissen. Für das Quecksilber und das Silber übertrifft die Bildungswärme der Jodide wirklich diejenige der Oxyde. Daher verdrängt das Jod leicht den Sauerstoff aus diesen Oxyden, während die umgekehrte Reaction nicht beobachtet werden konnte. Denn es ist z. B. nach S. 511

$Ag_2 + O = Ag_2O$ $2 . \ 3\,500 = + \ 7\,000$ cal,

$Ag_2 + J_2 = 2\,AgJ$ $2 . 19\,700 = + 39\,400$ cal;

wonach

$Ag_2O + J_2 = 2\,AgJ + O$. . . $39\,400 - 7\,000 = + 32\,400$ cal.

Aluminium.

Vorgang	Wärmeentwickelung
$Al_2 + O_3 = Al_2O_3$	ungefähr $+ 391\,600$
$Al_2 + Cl_6 = Al_2Cl_6$ (wasserfrei) . .	$+ 321\,800$
$Al_2 + Br_6$ (Gas) $= Al_2Br_6$ „ . . .	$+ 265\,200$
$Al_2 + J_6$ (Gas) $= Al_2J_6$ „ . . .	$+ 172\,600$

[1]) Von Deville u. Troost.

[2]) Von Hautefeuille.

Demgemäss entwickelt das Aluminiumchlorid beim Erhitzen mit trockenem Sauerstoff in einem kleinen Ballon zur Dunkelrothgluth Chlor. Aber die Reaction ist sehr unvollständig. Aluminiumjodid fängt Flamme in trockenem Sauerstoff. Ebenso Aluminiumbromid in der Rothgluth.

Zinn.

Vorgang	Wärmeentwickelung
Sn + O = SnO (wasserhaltig)	+ 69 000
Sn + O_2 = SnO_2 „	+ 135 200
Sn + Cl_2 = SnCl_2 (wasserfrei, kryst.)	+ 80 800 (Thomsen)
Sn + Cl_4 = SnCl_4 (flüssig)	+ 127 200 „
Sn + Br_2 (Gas) = SnBr_2 (wasserfrei, kryst.) . .	+ 71 400 (Berthelot)
Sn + Br_4 (Gas) = SnBr_4 „ „ . .	+ 115 400 „
Sn + Br_4 (Gas) = SnBr_4 (flüssig)	+ 112 400 „

Der Sauerstoff muss das Brom verdrängen aus beiden Bromiden des Zinns. Wirklich fängt das Zinnbromür Feuer beim Erhitzen zur Rothgluth in trockenem Sauerstoff und liefert Brom und Zinnsäure. Das Zinnbromid giebt Brom aber ohne Feuer zu fangen. Der Sauerstoff muss das Jod aus den Jodiden des Zinns verdrängen. In der That fangen beide Feuer im Sauerstoff gegen Dunkelrothgluth unter Bildung von Joddampf und Zinnsäure. Die Bildung eines Oxychlorürs scheint folgende Umwandlungen zu bedingen: Das gelöste Zinnchlorür absorbirt leicht Sauerstoff, das wasserfreie liefert beim Erhitzen im Sauerstoff Zinnchlorid und Zinnsäure: SnCl_2 + O = SnCl_2O . . . + 50 400. Diese Reaction vollzieht sich gegen 500^0 in einer zugeschmolzenen Röhre. Zinnoxydul und Chlor liefern das nämliche Product: SnO + Cl_2 = SnOCl_2 + 62 200.

Phosphor.

Vorgang	Wärmeentwickelung	
$P + \frac{1}{2} O_5 = \frac{1}{2} P_2 O_5$ (wasserfreie Phosphorsäure)	+ 181 900	(Thomsen)
$P + \frac{1}{2} O_3 = \frac{1}{2} P_2 O_3$ (wasserfrei) . . .	+ 37 400	"
$P + Cl_5 = PCl_5$ (fest)	+ 107 800	(Berthelot u. Louguinine)
$P + Cl_3 + O = PCl_3O$ (flüssig) . . .	+ 142 600	" " "
$P + Cl_3 = PCl_3$ (flüssig)	+ 75 800	" " "
$P + Br_3$ (Gas) $= PBr_3$ (flüssig)	+ 54 600	" " "
$P + Br_3$ (flüssig) $= PBr_3$ (flüssig) . . .	+ 42 600	
$P + J_3$ (Gas) $= PJ_3$ (krystallisirt) . . .	+ 26 700	" " "
$P + J_3$ (fest) $= PJ_3$ (krystallisirt) . . .	+ 10 500	

Demnach muss der Sauerstoff das Chlor ersetzen im Phosphorperchlorid und zunächst Oxychlorid und hierauf Phosphorsäureanhydrid bilden. Wirklich wird das Phosphorperchlorid beim Erhitzen mit Sauerstoff auf 500⁰ in einem zugeschmolzenen Glasrohr in Oxychlorür verwandelt unter Entbindung von Chlor [1]), und in lebhafter Rothgluth wird Phosphorsäure erhalten [2]). Der Sauerstoff muss verdrängen und verdrängt wirklich das Chlor im Phosphorchlorür, indem als Zwischenproduct Oxychlorid und endlich Phosphorsäure entsteht. Der Sauerstoff muss leicht das Brom in Phosphorbromür verdrängen. Wirklich entzündet sich letzteres in einem Strom von trockenem Sauerstoff unter Freiwerden von Brom bei etwa 200⁰. Noch leichter tauschen die Jodide des Phosphors das Jod gegen den Sauerstoff aus, ebenfalls unter Entflammung. Die Verbindung von J_2 mit P wurde bei Gegenwart einer kleinen Menge von Schwefelkohlenstoff unmittelbar ausgeführt. Die Verbindungswärme von Br_5 mit P ergab sich folgendermaassen: Beobachtet wurde

$PBr_5 + \frac{5}{2} H_2O = \frac{1}{2} P_2O_5$ (gelöst) $+ 5 HBr$ (gelöst)... + 114 700 cal.

Bedenkt man nun, dass

einerseits

$P + Br_5$	x
$5H + \frac{5}{2} O = \frac{5}{2} H_2O$ (flüssig) . . .	+ 172 500
$\frac{5}{2} H_2O + PBr_5$	+ 114 700

[1]) Wie schon E. Baudrimont gefunden hatte.
[2]) Nach Davy.

andererseits

$P + {}^5/_2 O$ + Wasser = $^1/_2 P_2O_5$ (gelöst) + 202 700 (T.),
$5 H + 5 Br$ + Wasser = $5 HBr$ (gelöst) + 147 500 (B.),
so ist $P + Br_5$ (fest) = PBr_5 (fest) . . . 62 300.

Weitere Verbindungswärmen des Phosphors mit Haloïden[1]).

Vorgang	Wärmeentwickelung
P (fest) + J_2 (fest) = PJ_2 (fest)	+ 9 880
P (fest) + J_2 (Gas) = PJ_2 (fest)	+ 20 680
P (fest) + J_3 (fest) = PJ_3 (fest)	+ 10 900
P + Br_5 (flüssig) = PBr_5 (fest)	+ 63 000
P + Br_5 (Gas) = PBr_5 (fest)	+ 83 000
P + Br_5 (fest) = PBr_5 (fest)	+ 62 300
PBr_3 + Br_2 (flüssig) = PBr_5 (fest)	+ 20 300
P + O + Br_3 (flüssig) = PBr_3O (fest)	+ 108 000
P + O + Br_3 (Gas) = PBr_3O (fest)	+ 120 000

Arsen.

Vorgang	Wärmeentwickelung
As + $^1/_2 O_5$ = $^1/_2 As_2O_5$ (wasserfrei)	+ 109 700 (Thomsen)
As + $^1/_2 O_3$ = $^1/_2 As_2O_3$ (wasserfrei)	+ 77 300 „
As + $^1/_2 O_3$ = $^1/_2 As_2O_3$ (gelöst)	+ 73 500
As + Cl_3 = $AsCl_3$ (flüssig)	+ 69 400 (Berthelot)
As + Br_3 (Gas) = $AsBr_3$ (kryst.)	+ 59 100 „
As + Br_3 (flüssig) = $AsBr_3$ (kryst.)	+ 47 100
As + J_3 (Gas) = AsJ_3 (kryst.)	+ 28 800 „
As + J_3 (fest) = AsJ_3 (kryst.)	+ 12 600

Nach den Zahlen vorstehender Tabelle muss der Sauerstoff das Arsenjodür zersetzen. Letzteres entzündet sich beim Erwärmen im Sauerstoff und bildet Jod und arsenige Säure. Gleichfalls muss das Arsenbromür zersetzt werden durch Sauerstoff. Lässt man einige Tropfen dieser Ver-

[1]) J. Ogier, Compt. rend. 1881, 92, 83 bis 86.

bindung in einen starken mit trockenem Sauerstoff gefüllten Glaskolben fallen, dessen Boden auf Dunkelrothgluth erhitzt ist, so erscheint Brom unter Bildung von Oxybromür, während bei Wiederholung des Versuchs mit Kohlensäure statt Wasserstoff keine Zersetzung des Arsenbromürs erfolgt. Der Sauerstoff muss das Chlor verdrängen und das Arsenchlorür in arsenige Säure unter Wärmeentbindung verwandeln, die für 500^0 noch grösser wird als die für die Kälte berechnete. Die Bildung von Arsensäure, falls diese in der Rothgluth ohne Dissociation beständig wäre, könnte die Wärmeentbindung nur vermehren. Wirklich zersetzt sich das Arsenchlorür, wenn man es in einem trockenen Sauerstoffstrome verdampft und durch eine rothglühende Porzellanröhre leitet, unter Bildung von freiem Chlor und eines gummösen weissen amorphen Oxychlorürs, das sich von der arsenigen und Arsensäure ableitet. Aber die Reaction ist unvollständig. Jedoch ist auch die umgekehrte Reaction möglich und untersucht worden [1]). Es kommt dies von der einem thermischen Maximum entsprechenden Bildung einer dissociirbaren intermediären Verbindung, des erwähnten complexen Oxychlorids, welches sich durch Destillation leicht zersetzt unter Entwickelung von Arsenchlorür und Hinterlassung von Arsensäure. Die ganze Reaction drückt sich aus durch die Gleichung $^5/_2 As_2O_3 + 3 Cl_2 = {}^3/_2 As_2O_5 + 2 AsCl_3 \ldots + 81\,400$ cal (in der Kälte). Das Oxychlorid bildet sich gleichfalls unter Wärmeentbindung. Die dissociirbare Verbindung dient als Angelpunkt für die complexen Gleichgewichtszustände, welche die Verdrängung, sei es des Chlors durch den Sauerstoff, sei es des Sauerstoffs durch das Chlor gestatten. Entsprechende Verbindungen spielen eine ganz gleiche Rolle bei der umgekehrten Verdrängung zwischen den beiden Elementen in ihrer Verbindung mit Eisen, Mangan, Kupfer, mit welchen Metallen der Sauerstoff und das Chlor mehrere Verbindungen in verschiedenen Verhältnissen eingehen. Die Wirkungen stammen von dem Zusammentreffen von zwei Energien: der chemischen Energie, welche die eigentliche Reaction bestimmt, und der Energie der Wärme oder der Disaggregation, welche auf einige der einzeln für sich betrachteten Producte einwirkt und insbesondere auf die unter der grössten Wärmeentbindung gebildete Verbindung. Daher stammen gewisse Gleichgewichtszustände, die wieder abhängen von den relativen Massen, von der Entfernung durch Flüchtigkeit oder Unlöslichkeit.

[1]) Von R. Weber, Jahresber. für Chemie f. 1861, 149.

Silicium.

Vorgang	Wärmeentwickelung
$Si + Cl_4 = SiCl_4$ (flüssig) . . .	+ 157 600 (Troost u. Hautefeuille)
$Si + O_2 = SiO_2$ (gelöst) . . .	+ 207 400 (Berthelot)
$Si + Br_4$ (Gas) $= SiBr_4$ (flüssig) . .	+ 120 400 "
$Si + J_4$ (Gas) $= SiJ_4$ (fest) . . .	+ 58 000

Demnach muss der Sauerstoff das Jod verdrängen. Wirklich fängt das Siliciumjodür an der Luft Feuer [1]). Der Sauerstoff muss das Brom verdrängen. Es geschieht dies, wenn einige Tropfen Siliciumbromür in einen mit Sauerstoff gefüllten und zur Rothgluth erhitzten Kolben fallen. Der Sauerstoff muss das Chlor verdrängen. Wirklich bilden Siliciumchlorür und Sauerstoff beim Durchleiten durch eine rothglühende Röhre verschiedene Oxychloride [2]). Bei Wiederholung des Versuchs stellte sich auch die Bildung einer bemerklichen Menge Silicium heraus.

Bor.

Vorgang	Wärmeentwickelung
$B + Cl_3 = BCl_3$ (Gas)	+ 104 000 (Troost u. Hautefeuille)
$B + Br_3$ (Gas) $= BBr_3$ (flüssig) . . .	+ 73 100 (Berthelot)
$B + \frac{1}{2}O_3 = \frac{1}{2}B_2O_3$ (fest) . . .	+ 156 300 "

Das Borbromid muss austauschen, und tauscht wirklich in der Rothgluth aus, sein Brom gegen Sauerstoff. Der Sauerstoff muss das Chlor verdrängen. Wirklich war schon auf die Bildung von Oxychlorür bei dieser Reaction aufmerksam gemacht worden [3]). Bei der Wiederholung wurde auch Borsäure erhalten.

[1]) Nach Friedel.
[2]) Nach Troost und Hautefeuille.
[3]) Von Troost und Hautefeuille.

Wasserstoff.

Vorgang	Wärmeentwickelung
$H + Cl = HCl$ (Gas)	+ 22 000
$H + Cl = HCl$ (gelöst)	+ 39 300
$H + Br = HBr$ (Gas)	+ 13 500
$H + Br = HBr$ (gelöst)	+ 33 500
$H + J = HJ$ (Gas)	— 800
$H + J = HJ$ (gelöst)	+ 18 600
$H + \frac{1}{2}S = \frac{1}{2}H_2S$ (Gas)	+ 3 600
$H + \frac{1}{2}S = \frac{1}{2}H_2S$ (gelöst) . . .	+ 5 900
$H + \frac{1}{2}O = \frac{1}{2}H_2O$ (Gas) . . .	+ 29 500
$H + \frac{1}{2}O = \frac{1}{2}H_2O$ (flüssig) . .	+ 34 500

Nach diesen Zahlen muss das Chlor das Brom und Jod, und das Brom das Jod verdrängen, sowohl in den gasförmigen als in den gelösten Wasserstoffsäuren. Es steht dies im Einklang mit geläufiger Erfahrung. Das Chlor und das Brom müssen den Schwefel verdrängen aus dem Schwefelwasserstoff, sei dieser gasförmig oder gelöst. Die Erfahrung bestätigt dies [1]). Das Jod muss den Schwefel verdrängen aus dem gelösten Schwefelwasserstoff unter Bildung von verdünnter Jodwasserstoffsäure [2]); aber der Schwefel muss dagegen die gasförmige Jodwasserstoffsäure zersetzen unter Bildung von gasförmigem Schwefelwasserstoff. Auf trockenen Schwefelwasserstoff wirkt Jod in einer zugeschmolzenen Röhre auch gegen 500⁰ nicht ein. Dagegen reagiren trockener Jodwasserstoff und Schwefel selbst in der Kälte, rascher bei 100⁰ und 500⁰ nach der Gleichung $2HJ + S_{n+1} = H_2S + JS_n$. Demgemäss zeigt sich beim Oeffnen der Röhre unter Wasser sofort eine Gasvolumverringerung auf die Hälfte, dann steigt das Wasser langsamer und trübt sich in Folge der entgegengesetzten Reaction der Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch Jod oder vielmehr Jodschwefel. Der Sauerstoff muss den Schwefel aus dem Schwefelwasserstoff verdrängen, sei dieser gasförmig oder gelöst. Diese Reactionen sind sehr bekannt. Zwischen Chlor und Sauerstoff (vgl. S. 499) deutet die Theorie auf Gleichgewichtszustände. Einerseits muss das gasförmige Chlor das Wasser zersetzen unter Bildung von gelöstem Chlorwasserstoff, denn

$$Cl_2 + (n + 1)H_2O = O + (2HCl + nH_2O) \quad + 9\,600.$$

[1]) Siehe auch Alex. Naumann, S. 504.

[2]) Siehe Alex. Naumann, S. 503.

Andererseits muss der gasförmige Sauerstoff das wasserfreie Chlorwasserstoffgas zersetzen, denn

$O + 2HCl = Cl_2 + H_2O$ (Gas) + 15 000.

Die beiden Reactionen sind aber weder in dem einen noch in dem anderen Sinne jemals vollständig. Der Sauerstoff muss das Brom aus der gasförmigen und gelösten Bromwasserstoffsäure verdrängen. Eine Mischung von $2HBr + O$ verwandelte sich durch zehnstündiges Erhitzen auf 500° bis 550° vollständig in $H_2O + Br_2$. Wasser und Brom wirken selbst bei 500° nicht auf einander ein. Der Sauerstoff muss das Jod aus der gasförmigen und gelösten Jodwasserstoffsäure verdrängen. In der That lässt sich eine Mischung von 4 Vol. Jodwasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoff entzünden und brennt mit rother Flamme: $2HJ + O_2 = H_2O + J_2$. Man weiss wie rasch gelöster Jodwasserstoff sich unter dem Einfluss der Luft zersetzt. Wasser und Jod wirken weder bei 100° noch bei 500° auf einander.

Was die thermische Substitution der Haloïde unter einander anlangt, so schwankt diejenige des Chlors für Bromgas von 11 800 bis 2 300 cal, diejenige des Bromgases für Jod von 16 500 bis 7 300, ohne das Zeichen zu ändern; diejenige des Sauerstoffs für Chlor von 23 500 (P) bis — 26 400 (Ag). Diese Zahlen zeigen keine Spur, weder von einem gemeinsamen constanten Werthe, noch von einer allgemeinen einfachen Zahlenbeziehung zwischen der Substitution des Chlors für Brom und derjenigen des Broms für Jod; aber die auf Gruppen analoger Metalle bezüglichen Zahlenwerthe liegen einander nahe:

Wärmeentwickelung bei der gegenseitigen Substitution der Haloïde.

Metall	Cl für Br	Br für J
K	6 600	13 800
Na	7 100	16 500
$^1/_2$Ca	9 200	16 500
$^1/_2$Zn	5 000	13 000
$^1/_2$Cd	4 900	14 200
$^1/_2$Pb	5 200	11 000
$^1/_2$Cu	3 400	—
$^1/_2$Cu$_2$	3 900	7 300
$^1/_2$Hg	2 300	7 300
$^1/_2$Hg$_2$	4 200	—
Ag	2 700	7 500
$^1/_2$Pt(R$_2$)	1 500	—
$^1/_4$Pt(R$_4$)	2 500	—
$^1/_2$Sn(R$_2$)	4 700	—
$^1/_4$Sn(R$_4$)	3 700	—
$^1/_3$As	3 400	10 100
$^1/_3$P	7 100	9 300
$^1/_6$Al$_2$	9 400	15 400
$^1/_4$Si	9 300	15 400
$^1/_3$Bo	11 800	—
H	8 500	14 300

Betreffs der Zersetzung der Wasserstoffsäuren durch die Metalle[1]) werden ausser den Metallen M der Alkalien und alkalischen Erden und der Eisen-, Zink-, Cadmium- und Zinngruppe auch Blei, Kupfer, Silber und Quecksilber von Jodwasserstoff und Bromwasserstoff leicht, von Chlorwasserstoff etwas schwieriger angegriffen, in Uebereinstimmung mit der Theorie, denn die einschlägigen Bildungswärmen betragen:

[1]) Berthelot, Compt. rend. 87, 619, 673; Ann. chim. phys. (5) 16, 433.

H + J (Gas)	— 800	H + Br (Gas)	+ 13 500
M + J „	+ 8 500 bis + 2800	M + Br „	+ 100 000 bis + 42 000
$\frac{1}{2}$Pb + J „	+ 26 400	$\frac{1}{2}$Pb + Br „	+ 38 500
$\frac{1}{2}Cu_2$ + J „	+ 21 900	$\frac{1}{2}Cu_2$ + Br „	+ 30 000
$\frac{1}{2}Hg_2$ + J „	+ 29 200	$\frac{1}{2}Hg_2$ + Br „	+ 39 200
Ag + J „	+ 19 700	Ag + Br „	+ 27 700

H + Cl .	+ 22 000
M + Cl .	+ 105 000 bis + 40 000
$\frac{1}{2}$Pb + Cl .	+ 41 400
$\frac{1}{2}Cu_2$ + Cl .	+ 33 100
$\frac{1}{2}Hg_2$ + Cl .	+ 40 900
Ag + Cl .	+ 29 200

Nur das Palladium und das Platin, mit den Bildungswärmen der Chlorüre 26 300 und 22 600, wirkten auf Chlorwasserstoff bei 550° nicht zersetzend ein. Diese Thatsache erklärt sich zugleich durch den geringen Betrag der Bildungswärme und durch die Unbeständigkeit der Chloride, welche bei der zur Wechselwirkung der Metalle und des Chlorwasserstoffgases nöthigen Temperatur nicht mehr bestehen. Die Einwirkung des Quecksilbers und des Silbers auf Chlorwasserstoff zwischen 550° und 800° ist durch die entgegengesetzten Reactionen begrenzt. Bei einstündigem Erhitzen von 13,5 g Quecksilber und 48 ccm reinem Chlorwasserstoff in einem Glasrohr auf möglichst hohe Temperatur wurde etwas über 1 ccm Wasserstoff, also die Zersetzung von 0,05 des Chlorwasserstoffs erzielt.

5. Mit Wärmeentbindung verknüpfte chemische Vorgänge, welche trotzdem nicht, oder nur in beschränktem Maasse stattfinden.

Die Umwandlung des Schwefeldioxyds in Trioxyd sollte erfolgen [1]) nach der Gleichung (siehe S. 421 u. 428):

$$SO_2 + O = SO_3 \text{ (fest)} \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \quad + 34\,400 \text{ cal.}$$

[1]) Berthelot, Compt. rend. 84, 1410; Jahresber. f. Chemie f. 1877, 90.

Indessen tritt diese Reaction bei Anwendung trockener Körper nicht ein, weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100⁰. Dagegen entsteht bei der Verbrennung des Schwefels im trockenen Sauerstoff neben schwefliger Säure immer eine kleine Menge Schwefelsäureanhydrid wie auch bei gewöhnlicher Temperatur, wenn Schwefel und trockener Sauerstoff, oder besser Ozon, unter dem Einfluss dunkler elektrischer Entladung sich vereinigen. — Bei Gegenwart von Wasser geht das Schwefeldioxyd in verdünnte Schwefelsäure über:

SO_2 (gelöst) + H_2O + O = SO_4H_2 (gelöst) + 64 400 cal.

Bei Gegenwart von sogenannten Contactmitteln vollzieht sich übrigens die Vereinigung von Schwefeldioxyd mit Sauerstoff zum grossen Theil. Es gaben [1]) bei Anwendung einer 30 cm langen und 12 mm dicken Schicht von 8,5 Proc. Platin enthaltendem und zum gelinden Glühen erhitztem Asbest 100 Gewthle. Schwefeldioxyd

a) gemengt mit reinem Sauerstoff		73,3 Gewthle. SO_3
b) „ „ Luft		47,4 „ „

Einschlägige Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid sind unterdess patentirt [2]).

Die Umwandlung der arsenigen Säure in Arsensäure würde entwickeln [3]):

As_2O_3 + O_2 = As_2O_5 . . . + 64 800, bei Gegenwart von Wasser . . .
. . . + 78 400 cal.

Im trockenen Zustande findet diese Reaction weder in der Kälte noch in der Wärme statt. In Wasser findet bei gewöhnlicher Temperatur eine wahrnehmbare Reaction nicht statt, auch nicht in mit Salzsäure angesäuertem Wasser. Bei 100⁰ tritt eine langsame Absorption von Sauerstoff ein, die in salzsaurer Lösung sich rascher bemerkbar macht. Taucht man in letztere ein Platinblech theilweise unter, so wird hierdurch, wie in vielen anderen bekannten Fällen, die Sauerstoffabsorption begünstigt. Für eine alkalische Lösung hat man:

As_2O_3, $3K_2O$ (gelöst) + O_2 = AsO_5, $3K_2O$ (gelöst) . . . + 134 600 cal.

Bei gewöhnlicher Temperatur steigt die Absorption des Sauerstoffs während eines Monats kaum auf 1 oder 2 Proc., bei Gegenwart von Platinblech werden 0,8 der theoretischen Menge absorbirt; bei 100⁰ waren nach 20 Stunden schon 0,8 der arsenigen Säure höher oxydirt.

Die Jodsäure würde unter Wärmeentbindung entstehen:

J_2 + O_5 = J_2O_5 + 46 800 cal.

[1]) Cl. Winkler, Dingl. pol. Journ. **218**, 128; Jahresber. für Chemie f. 1875, 161.

[2]) R. Messel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, 2158; W. St. Squire, das. 1879, 709; Cl. Winkler, das. 1879, 710.

[3]) Berthelot, Compt. rend. **84**, 1411; Jahresber. für Chemie f. 1877, 90.

Es konnte aber keine directe Verbindung der beiden Elemente, weder in der Kälte, noch bei 100°, noch bei 500°, noch endlich bei Rothglühhitze beobachtet werden [1]).

Wie schon auf S. 490 erwähnt wurde, bildet sich das Ammoniak nicht direct aus seinen elementaren Bestandtheilen, wiewohl es weniger Energie enthält als Stickstoff und Wasserstoff:

$$(N, H_3) \ldots\ldots\ldots\ldots + 11\,890 \text{ cal.}$$

Nur durch dielektrische Ueberströmung [2]) konnten von Wasserstoff und Stickstoff im äussersten Falle 3 Procent in Ammoniak verwandelt werden, während umgekehrt von Ammoniakgas im dielektrischen Zustande ein kleiner Bruchtheil zersetzt wird (vgl. auch S. 529 und 530).

Die Gründe der Nichtvollziehbarkeit solcher Vorgänge wie der vorerwähnten, welche mit einer Wärmeentbindung verknüpft sein würden, sind für die einzelnen Umsetzungen noch unerforscht. Ebensowenig weiss man, warum z. B. Wasserstoff und Sauerstoff sich nicht schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Wasser umsetzen, trotzdem hierdurch eine bedeutende Wärmeentbindung verursacht werden würde. Nun zersetzt sich aber das Wasser bei sehr hohen Temperaturen in Wasserstoff und Sauerstoff. Würde die Zersetzungstemperatur bedeutend niedriger liegen, so dass das Wasser zerfiele bei Temperaturen, bei welchen jetzt erst die Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser sich einleitet, so würde auch die Bildung des Wassers aus Wasserstoff und Sauerstoff überhaupt nicht möglich sein, trotz der damit verknüpften Wärmeentbindung.

Nach dieser Ausführung lassen sich also Verhältnisse denken, unter welchen eine Wärmeentbindung die Vollziehbarkeit eines chemischen Vorgangs nicht nothwendig bedingt.

Würde bei dem Vollzug einer chemischen Umsetzung oder Verbindung so viel Wärme frei, dass dadurch das Product wieder rückwärts zerlegt werden müsste, so könnte die Verbindung ebenfalls nicht oder nur theilweise vor sich gehen.

Dieser Grund könnte etwa vorliegen bei der Bildung des Schwefeltrioxyds aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff, welche nach S. 524 nur in geringem Maasse oder nur unter besonderen Umständen vor sich geht, trotz der damit verknüpften Wärmeentbindung:

$$2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3 \text{ (Gas)} \ldots\ldots + 45\,200$$
$$2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3 \text{ (fest)} \ldots\ldots + 68\,800$$

Aber es ist andererseits bekannt, dass in der Hitze das Schwefeltrioxyd wieder in Schwefeldioxyd und Sauerstoff zerfällt:

$$2\,SO_3 = 2\,SO_2 + O_2.$$

[1]) Berthelot, Compt. rend. 84, 1410; Jahresber. für Chemie f. 1877, 90.
[2]) Berthelot, Compt. rend. 82, 1361; Jahresber. für Chemie f. 1876, 132, 165.

Diese kurzen Andeutungen sollen auf die ungefähren Wege hinweisen, auf welchen man die Erklärungen der Ausnahmen von dem seither erläuterten Gesetz der grössten Wärmeentwickelung wohl zu suchen haben wird, selbstverständlich unter Ausführung geeigneter Experimentaluntersuchungen.

6. Chemische Vorgänge unter Aufnahme von Energie.

Chemische Umsetzungen, welche unter Umlagerung elementarer Atome vor sich gehen und dabei eine Wärmebindung bedingen, zeigen im Allgemeinen nur dann einen raschen und glatten Verlauf, wenn sie als unumgängliches Glied in eine Kette von Vorgängen eingeschaltet werden, deren Gesammtwärmeentwickelung eine positive ist.

Die Bildung der gelösten unterchlorigen Säure und noch mehr diejenige des Anhydrids aus den elementaren Bestandtheilen bedingt eine Wärmeaufnahme:

$$(Cl_2, O) \ldots -18\,040; \quad (Cl_2, O, Aq) \ldots -8\,600 \text{ cal.}$$

Eine directe Vereinigung von Chlor und Sauerstoff zu Unterchlorigsäureanhydrid oder bei Gegenwart von Wasser zu gelöster unterchloriger Säure ist unausführbar. Dagegen findet die nachverzeichnete Umsetzung statt:

$$2\,NaOH\,(\text{gelöst}) + Cl_2 = NaCl\,(\text{gelöst}) + NaOCl\,(\text{gelöst}) \ldots + 24\,647.$$

Die Gesammtsumme der theils positiven, theils negativen Wärmeentwickelungen bei den einzelnen Vorgängen, in welche man diese Umsetzung zerlegen kann, ist eine positive. Die Bildung der unterchlorigen Säure ist ein Glied in der Kette dieser Vorgänge und kann diese Säure unter einer weiteren Wärmeentbindung durch eine stärkere Säure aus dem Natriumsalz in gelöster Form abgeschieden werden, d. h. durch eine solche Säure, deren Neutralisationswärme mit Natron grösser ist als diejenige der unterchlorigen Säure.

Die vorstehende Umsetzung lässt sich auffassen als zusammengesetzt aus einzelnen Vorgängen, nämlich der Zersetzung von Wasser, Bildung von Chlorwasserstoff aus Chlor und Wasserstoff, Lösung desselben und Neutralisation durch Natron; Bildung von Unterchlorigsäureanhydrid, Umsetzung desselben mit Wasser und Neutralisation der gelösten unterchlorigen Säure durch Natron. Dieses Verhältniss ist durch die nachfolgende Zusammenstellung veranschaulicht. Der links verzeichnete Vorgang kommt gleich der rechts unter einander gesetzten Reihenfolge von Vorgängen. Demnach ist auch die Wärmeentwickelung des ersteren gleich der Gesammtsumme der theils positiven, theils negativen Wärmeentwickelungen der letzteren:

$4\,NaOH$ (gelöst) + $2\,Cl_2$ =
$2\,NaCl$ (gelöst) + $2\,NaOCl$ (gelöst)
. . . + 49 294[1]) =

— (H_2, O)	— 68 360
+ $2\,(H, Cl)$	+ 44 000
+ $2\,(HCl, Aq)$	+ 34 640
+ $2\,(NaOHAq, HClAq)$	+ 27 500
+ (Cl_2, O)	— 18 040
+ (Cl_2O, Aq)	+ 9 440
+ $2\,(NaOHAq, ClOHAq)$	+ 19 960
Summe der positiven Werthe	+ 135 540
„ „ negativen „	— 86 400
Gesammtsumme	+ 49 140

Die mit Wärmeentbindung verknüpften Einzelvorgänge liefern die Energie für die eine Wärmeaufnahme bedingenden. Letztere sind in die ersteren als nothwendige Glieder eingereiht, so dass als Gesammtwirkung der Vorgang links resultirt. Die bei demselben unmittelbar beobachtete Wärmeentwickelung von + 49 294 cal kommt der Gesammtsumme der Wärmeentwickelungen rechts von 49 140 cal gleich. Der geringe Unterschied, welcher ohnehin innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler fällt, dürfte zudem den an den Einzelwerthen rechts vorgenommenen Abrundungen beizumessen sein. Die einzelnen Zwischenvorgänge rechts sind zwar nur angenommene, aber sie führen von dem Ausgangspunkte links zu dem Endpunkte links, müssen also in Summe die beobachtete Energiedifferenz der beiden Zustände links geben.

Als Energiequelle zur Ermöglichung der Vollziehung von chemischen Umsetzungen, welche eine Wärmeaufnahme bedingen und für sich allein nicht statthaben, können auch damit verknüpfte Vorgänge dienen, welche lediglich in der Bildung von Molekülverbindungen bestehen und bei welchen also eine Umsetzung zwischen elementaren Atomen oder freie Verwandtschaftseinheiten bietenden Atomgruppen nicht ins Spiel kommen kann. Es sei in dieser Beziehung verwiesen z. B. auf die von S. 502 bis 504 ausfürlich besprochene Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch Jod unter Bildung von Jodwasserstoff bei Gegenwart von Wasser. Hierfür wird die nöthige Energie in Form der bei der Absorption von Chlorwasserstoff durch Wasser freiwerdenden Wärme, also durch einen rein molekularen Vorgang, geliefert.

Was so die anderen chemischen Umsetzungen, seien diese nun atomistische oder molekulare, entstammende Energie zu leisten vermag, ist bei directer Zufuhr von Wärme entweder gar nicht oder nur in beschränktem Maasse möglich.

Nicht möglich bei directer Wärmezufuhr sind z. B. von schon erwähnten Umsetzungen die Bildung des Unterchlorigsäureanhydrids aus

[1]) J. Thomsen, Pogg. Ann. 1874, **151**, 213.

seinen elementaren Bestandtheilen (siehe S. 526), die Zersetzung des trockenen Schwefelwasserstoffs durch trockenes Jod (siehe S. 502), die Bildung des Stickoxyds aus Stickstoff und Sauerstoff (vgl. S. 491) und viele andere chemische Umsetzungen, von denen sich weitere Beispiele auch aus den S. 490 bis 508 und S. 510 bis 523 besprochenen Fällen entnehmen lassen.

Nur in beschränktem Maasse möglich bei directer Wärmezufuhr sind die S. 115 bis 150 als Dissociationsvorgänge beschriebenen Zersetzungen und Umsetzungen. Die Zersetzung vollendet sich nicht ohne Weiteres, nachdem sie bei einer bestimmten Temperatur begonnen hat, auch wenn Wärme von dieser Temperatur in unbeschränktem Maasse zu Gebote steht. Für die Vollendung der mit steigender Temperatur zunehmenden Zersetzung ist entweder die Erreichung einer von dem Drucke abhängigen (vgl. S. 128) Minimaltemperatur erforderlich, oder die fortwährende Entfernung von Zersetzungsproducten in dem Maasse, in welchem sich letztere bilden.

Die Zersetzung eines Moleküls des dampfförmigen Bromwasserstoffamylens erheischt nach S. 414 einen Aufwand von 13 200 Wärmeeinheiten:

$$C_5H_{10}HBr\ (\text{Gas}) = C_5H_{10}\ (\text{Gas}) + HBr\ (\text{Gas})\quad .\ .\ .\quad -13\,200\ \text{cal.}$$

Nach den auf S. 122 aufgeführten Dichten des von Bromwasserstoffamylen unter gewöhnlichem Druck bei verschiedenen Temperaturen gelieferten Dampfes beginnt dessen Zersetzung oberhalb 160°, nimmt mit steigender Temperatur in gesetzmässiger Weise zu und ist erst gegen 360° vollendet. Bei 244° erstreckt sich die Zersetzung auf die Hälfte des vorhandenen Dampfes. Dieser Bruchtheil z. B. wird bei Gegenwart der Zersetzungsproducte nie überschritten, so lange man auch die Temperatur auf 244° erhalten mag. Nimmt man aber bei dieser Temperatur, oder bei jeder anderen oberhalb der Temperatur des Beginns der Dissociation, also oberhalb 160° liegenden, auch nur eines der Zersetzungsproducte weg, z. B. den Bromwasserstoff vermittels Absorption durch eine Base, so spaltet sich eine neue Menge von Bromwasserstoffamylen in Amylen und Bromwasserstoff. Bei stets wiederholter Wegnahme des letzteren vollzieht sich die Zersetzung der gesammten vorhandenen Verbindung. Dieses Verhalten ist eine nothwendige Folge des S. 107 ff. erörterten Wesens der Dissociation gasförmiger Körper.

Die Zersetzung eines Moleküls des festen Ammoniumcarbaminats erfordert nach S. 435 einen Aufwand von 37 700 Wärmeeinheiten:

$$CN_2H_6O_2 = CO_2 + 2NH_3\quad .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\quad -37\,700\ \text{cal.}$$

Nach S. 138 ist das Ammoniumcarbaminat unzersetzt nicht vergasbar. Nach S. 142 nimmt in einem geschlossenen Raume die Dissociationsspannung der Zersetzungsproducte Kohlensäure und Ammoniak mit steigender Temperatur zu. Ist mehr Ammoniumcarbaminat vorhanden, als

zur Erzeugung der der jeweiligen Temperatur entsprechenden Maximalspannung ausreicht, so bleibt dieser Ueberschuss unzersetzt, so lange keines der Zersetzungsproducte entfernt wird. In den Zersetzungsproducten kommt auf zwei Moleküle Ammoniak ein Molekül Kohlensäure. Letztere übt also einen Partialdruck aus, der gleich einem Drittel der Dissociationsspannung ist. Wird die Kohlensäure, etwa durch Absorption vermittels einer Base, entfernt, so spaltet sich eine weitere Menge des Ammoniumcarbaminats. Bei andauernder Wegnahme der Kohlensäure erfolgt so die Zersetzung der gesammten vorhandenen Menge der Verbindung. Das Gleiche würde der Fall sein, wenn statt der Kohlensäure das andere Zersetzungsproduct Ammoniak, oder wenn beide Zersetzungsproducte in dem Maasse, in welchem sie sich bilden, entfernt würden.

Aehnlich verhält es sich z. B. auch mit der Zersetzung des Calciumcarbonats (siehe S. 147 u. 150). Dieselbe schreitet bei jeder Temperatur auch nur bis zur Erreichung der der letzteren zugehörigen Dissociationsspannung fort. Sie kann aber vollendet werden, wenn man durch stete Entfernung von Kohlensäure deren Druck unter die Maximalspannung herabzumindern sucht, indem dann letztere durch weitere Zersetzung sich immer wieder herzustellen strebt.

Bei den unter Aufnahme von Energie dissociationsfähigen Körpern von durchaus oder theilweise gasförmigen Umsetzungsproducten erfolgt also die Zersetzung oder Umsetzung trotz der Wärmezufuhr nur in beschränktem Maasse und vollendet sich nur unter gewissen Bedingungen. Als solche gelten: für gasförmige Verbindungen die Ueberschreitung einer gewissen Temperatur, welche als die Temperatur der Vollendung der Zersetzung (siehe S. 110 u. 112) bezeichnet wird; für feste und flüssige Verbindungen die Nichterreichung der bei der herrschenden Temperatur unüberschreitbaren Dissociationsspannung durch Anwendung einer im Vergleich zu dem dargebotenen Raume unzureichenden Substanzmenge; für alle dissociationsfähigen Verbindungen die Entfernung von Zersetzungsproducten.

Auch bei dissociationsfähigen Körpern, welche kein gasförmiges Zersetzungsproduct liefern, walten ähnliche Verhältnisse ob. Tritt bei Wärmezufuhr eine Zersetzung oder Umsetzung ein, so vollendet sich dieselbe gleichfalls nicht bei der Temperatur ihres Beginnes, erreicht aber auch mit steigender Temperatur immer höhere Beträge. Siehe z. B. bezüglich der flüssigen Untersalpetersäure S. 138, bezüglich gelöster Eisenoxydsalze S. 161, bezüglich der Abspaltung von Hydratwasser von gelöstem Kobaltchlorür S. 162.

Weitere unter Zufuhr von Energie z. B. in der Form von Elektricität mögliche Umsetzungen gehen ebenfalls nur in beschränktem Maasse vor sich. Z. B. erstreckt sich die Umwandlung von Sauerstoff in Ozon durch die geräuschlose elektrische Entladung oder den elektrischen Funken nur auf einen kleinen Bruchtheil des vorhandenen Sauerstoffs. Nach zwölfstündigem Funkenübergang näherte sich die

Menge des Ozons der Zahl 8 bis 8,5 Proc. der ursprünglichen Sauerstoffmenge [1]).

Ebenso findet die Bildung von Stickoxyd aus den Elementen durch den elektrischen Funken, sowie von Acetylen im elektrischen, zwischen Kohlenspitzen durch Wasserstoff gehenden Flammenbogen nur in vergleichsweise geringer Menge statt. Die erwähnten Vorgänge sind alle mit einer Energieaufnahme [2]) verknüpft:

$$3O_2 = 2O_3 \;.\;.\;.\;.\;.\; -59\,200,$$
$$O_2 + N_2 = 2NO \;.\;.\; -48\,600,$$
$$H_2 + C_2 = C_2H_2 \;.\;.\; -64\,000.$$

Dieselben vollziehen sich daher leichter und in reicherem Maasse in umgekehrter Richtung. So wird Stickoxyd durch den elektrischen Strom zum Theil in freien Stickstoff und Sauerstoff und zum Theil in Stickoxydul und Sauerstoff zerlegt. Das Stickoxydul seinerseits giebt bei längerer Einwirkung des elektrischen Stromes Stickstoff und Sauerstoff [3]). Letzterer Vorgang macht ebenfalls Energie frei (s. S. 395, 403, 432, 460). Das Ozon wird bei höherer Temperatur, gegen 300°, wieder in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt und wirkt wegen seines grösseren Energieinhaltes leichter oxydirend als dieser (siehe S. 497).

Diejenigen Vorgänge, bei welchen die zum Verlauf nöthige Energie aus den betheiligten Substanzen selbst unter Abkühlung derselben entnommen wird, sind keine eigentlich chemischen. Sie gehen nicht vor sich unter Anordnungsänderung der die chemischen Grundmoleküle bildenden elementaren Atome. Dieselben können vielmehr als physikalische Veränderungen betrachtet werden, bei welchen unter Energieaufnahme eine Trennung von chemischen Grundmolekülen statt hat, welche vorher entweder complicirtere Moleküle bildeten oder innerhalb ihrer Anziehungssphären genähert waren. Hierher gehören die Schmelzung, die Verdampfung, die Lösung, die Ausdehnung comprimirter, in den unvollkommenen Gaszustand versetzter Gase (vergl. S. 89 bis 93, S. 99 bis 105, S. 167 ff., S. 43 bis 49, S. 81 bis 85). Einschlägige Beispiele solcher unter Abkühlung sich vollziehender Vorgänge sind im Kapitel XXVIII., 2 unter „Temperaturerniedrigung, Kältemischungen" aufgeführt und eingehender abgehandelt.

1) Berthelot, Compt. rend. 83, 934; Jahresber. für Chemie f. 1876, 133.

2) Berthelot, Compt. rend. 1876, 82, 1283.

3) Berthelot, Bull. soc. chim. (2) 26, 101; Compt. rend. 82, 1361; Jahresber. für Chemie f. 1876, 165.

7. Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft galvanischer Combinationen von der Wärmeentwickelung durch die chemischen Vorgänge[1]).

Die nachfolgenden Beispiele sollen die genaue Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft der galvanischen Combinationen von der durch den chemischen Process entwickelten Wärmemenge darlegen, und zwar für solche Combinationen, bei welchen keine Nebenwirkungen eintreten. Das erste Beispiel umfasst das Daniell'sche Element: Zink in stark verdünnter Schwefelsäure, Kupfer in Kupfersulfatlösung. Die chemische Wirkung ist die Bildung des Zinksulfats und die Zersetzung einer äquivalenten Menge von Kupfersulfat; die Summe der entsprechenden Wärmeentwickelungen giebt die Energie der Elemente, für ein Atom Zink 50 130 Wärmeeinheiten. In allen Combinationen, die sich wie das Daniell'sche Element verhalten, wo also ebenfalls keine Nebenwirkungen stattfinden, muss demnach die elektromotorische Kraft der Combination der durch den chemischen Process entwickelten Energie proportional sein; ein Blick auf die Zahlen der letzten Spalte zeigt die Uebereinstimmung der Theorie mit der Erfahrung. Das zweite Beispiel ist die Zink-Cadmiumkette, deren Wärmeentwickelung und elektromotorische Kraft ein Drittel der Daniell'schen ist. Das dritte Beispiel ist die Chlorsilberkette, deren elektromotorische Kraft um ein Geringes grösser ist, als diejenige der Daniell'schen. Das vierte Beispiel bezieht sich auf die einfache Zink-Platinkette; die berechnete elektromotorische Kraft ist nur als ein Maximum zu betrachten, welches erst bei sehr grossen Platten und starken Strömen annähernd erreicht wird; bei kleineren Platten wird dieselbe durch die stärkere Polarisation vermindert. Das fünfte und sechste Beispiel umfasst die Bunsen'sche und Grove'sche Kette mit Salpetersäure; die chemische Reaction ist hier abhängig von der Concentration der Säure; für Salpetersäurehydrat gilt die erste, für Salpetersäure von etwa 1,25 specif. Gewicht die zweite Angabe. Im ersten Falle bildet sich Untersalpetersäure, welche sich in der Salpetersäure löst; im zweiten Falle entwickelt sich Stickoxyd; die erste Reaction giebt für die Kette eine grössere Wärmeentwickelung, und die daraus folgende elektromotorische Kraft 1,92 ist demnach als das Maximum dieser Combination zu betrachten, welches doch in der That nicht erreicht wird, weil man nie reines Salpetersäurehydrat verwendet; gewöhnlich findet man für starke Salpetersäure den Werth 1,8 oder etwas mehr;

[1]) J. Thomsen, J. prakt. Chem. 1880, (2) **21**, 73; ausführlicher Ann. Phys. 1880, (2) **11**, 246 bis 269.

Chemische Energie verschiedener galvanischer Combinationen.

	Galvanische Combination	Chemische Reactionen derselben	Entsprechende Wärmeentwickelung	Energie der Combination	
				absolute	Auf Daniell'sches Element = 1 bezogen
1	Zink Schwefelsäure	+ (Zn, O, SO_3 Aq)	+ 106 090	50 130 cal	1,00
	Kupfersulfat Kupfer	− (Cu, O, SO_3 Aq)	− 55 960		
2	Zink Schwefelsäure	+ (Zn, O, SO_3 Aq)	+ 106 090	16 590	0,33
	Cadmiumsulfat Cadmium	− (Cd, O, SO_3 Aq)	− 89 500		
3	Zink Chlorwasserstoffsäure	+ (Zn, Cl, Aq)	+ 112 840	54 080	1,08
	Chlorsilber	− (Ag_2, Cl_2)	− 58 760		

4	Zink, Schwefelsäure, Platin	+ (Zn, O, SO_3 Aq) — (H_2, O)	+ 106 090 — 68 360	37 730	0,75
5	Zink, Schwefelsäure, Salpetersäurehydrat, Platin	+ (Zn, O, SO_3 Aq) — (N_2O_4, O, H_2O)	+ 106 090 — 10 010*)	96 080	1,92
6	Zink, Schwefelsäure, Verdünnte Salpetersäure, specif. Gew. = 1,25, Kohle	+ (Zn, O, SO_3 Aq) — 1/3 (N_2O_2, O_3, 11 H_2O)	+ 106 090 — 23 750	82 340	1,64
7	Zink, Schwefelsäure, Chromsäure und Schwefelsäure, Kohle	+ (Zn, O, SO_3 Aq) — 1/3 (Cr_2O_3, O_3, Aq)	+ 106 090 — 6 300	99 790	1,99

*) Dieser Werth gilt unter der Voraussetzung, dass die gebildete Untersalpetersäure von der Salpetersäure zurückgehalten wird und demnach keine Gasentwickelung entsteht.

die zweite Reaction entspricht einer Kette mit schwacher Salpetersäure, und die elektromotorische Kraft 1,64 ist als das etwaige Minimum der Combination zu betrachten, welchem die Kette durch längere Benutzung und Abschwächung der Säure sich nähert. Schliesslich zeigt das siebente Beispiel die Constanten der Chromsäurekette, in welcher Chromsäure zu schwefelsaurem Chromoxyd reducirt wird.

Alle Angaben gelten für eine stark verdünnte Schwefelsäure, etwa 400 Mol. Wasser enthaltend; für die gewöhnlich benutzte Concentration von 20 bis 40 Theilen Wasser gegen 1 Theil Säure wird die Energie etwa um 1000 Wärmeeinheiten und die elektromotorische Kraft im Verhältniss zu derjenigen des Daniell'schen Elementes etwa um 0,02 grösser. Die berechneten Werthe sind selbstverständlich nur als Maximalwerthe für die bestimmte Combination zu betrachten, die nur bei frischen Elementen erreicht werden.

(Siehe die Tabelle S. 532 und 533.)

Durch directe Messungen ergab sich die gesammte im Kreise des Daniell'schen Elementes durch den elektrischen Strom hervorgebrachte Wärmeentwickelung zu 50 292 cal in der Zeit, in welcher 1 Molekül Kupfersulfat, $CuSO_4$, zersetzt wird. Die galvanische Wärmeentwickelung von 50 292 cal ist als identisch anzusehen mit der durch den gesammten chemischen Vorgang hervorgerufenen von 50 130 cal. Daher findet in der Daniell'schen Kette eine vollständige Ueberführung der chemischen Energie in Elektricität statt. Eine Vergleichung der relativen chemischen Energie mit der gemessenen relativen elektromotorischen Kraft, welche in der letzten Spalte der nachstehenden Tabelle beigefügt ist, lässt für jede galvanische Combination erkennen, in welchem Grade die Umwandlung der chemischen Energie in Elektricität sich vollzieht.

Verhältniss der chemischen Energie zur elektromotorischen Kraft.

Combination	Chemische Energie		Elektromotorische Kraft
	absolute	relative	
Zn — $H_2SO_4 + 100\,H_2O$ Cu — conc. $CuSO_4$ Aq	50 130	1	1
Zn — H_2SO_4 Aq Cd — conc. $CdSO_4$ Aq	16 590	0,33	0,33
Zn — HCl Aq Ag — AgCl	54 080	1,08	1,065
Zn — $H_2SO_4 + 100\,H_2O$ Kohle — HNO_3	96 080	1,92	1,86
Zn — $H_2SO_4 + 100\,H_2O$ Kohle — $HNO_3 + 7\,H_2O$	82 810	1,65	1,69
Cu — $H_2SO_4 + 100\,H_2O$ Kohle — CrO_3, SO_3 Aq	99 790	1,99	1,85
Zn — $H_2SO_4 + 100\,H_2O$ Kohle — HNO_3	45 950	0,92	0,88
Cu — $H_2SO_4 + 100\,H_2O$ Kohle — $HNO_3 + 7\,H_2O$	32 680	0,65	0,73
Fe — $FeCl_2$ Aq Kohle — Fe_2Cl_6 Aq	44 430	0,89	0,90

Eine vollkommene Ueberführung der chemischen Energie in Elektricität findet also auch in der Zink-Cadmiumkette und in der Chlorsilberkette statt, d. h. in denjenigen galvanischen Combinationen, in welchen die metallische Oberfläche der negativen Elektrode nicht durch den elektrischen Process geändert wird. Annähernd ist dasselbe der Fall in den Combinationen, in welchen Salpetersäure als Elektrolyt benutzt wird; aber die Aenderung der Flüssigkeit durch Aufnahme der Reductionsproducte bringt hier eine leichte Abweichung hervor, die bei fortgesetzter Benutzung derselben Flüssigkeit wegen der entstehenden Gasentwickelung bedeutend werden kann.

XXVIII. Temperaturänderungen durch chemische Vorgänge.

Die Temperaturänderungen durch chemische Vorgänge sind abhängig von der Grösse der positiven oder negativen Wärmeentwickelung und von der Wärmecapacität der Körper, auf welche sich die entwickelte Wärme überträgt. Unter der Voraussetzung, dass an fremde, an der Umsetzung unbetheiligte, Körper keine Wärme abgegeben, beziehungsweise denselben entzogen wird, betrifft die gesammte Wärmeentwickelung nur die Umsetzungsproducte. Dann wird alle durch den Vorgang entbundene Wärme den Umsetzungsproducten mitgetheilt oder gebundene Wärme denselben entzogen. Für diesen Fall seien t_1 die Anfangstemperatur und t_2 die Endtemperatur; E_1 der Energieinhalt der vor der Umsetzung vorhandenen Körper; E_2 der Energiegehalt der nach der Umsetzung vorhandenen Körper; $p_1, p_2, p_3 \ldots$ die Gewichtsmengen der einzelnen Umsetzungsproducte, $c_1, c_2, c_3 \ldots$ die specifischen Wärmen der einzelnen Umsetzungsproducte, folglich $p_1 c_1 + p_2 c_2 + p_3 c_3 + \ldots$ die Wärmecapacität der Umsetzungsproducte für eine Temperaturänderung um 1^0, d. h. diejenige Wärmemenge, welche die Umsetzungsproducte bei einer Temperaturerhöhung um 1^0 aufnehmen oder bei einer Temperaturerniedrigung um 1^0 abgeben. So oft diese Wärmemenge in der Gesammtwärmeentwickelung $E_1 - E_2$ enthalten ist, um so viel Grade ändert sich die Temperatur. Es ist die Temperaturänderung:

$$t_2 - t_1 = \frac{E_1 - E_2}{p_1 c_1 + p_2 c_2 + p_3 c_3 + \ldots} \quad \ldots \quad (44)$$

Ist $E_1 > E_2$, d. h. findet bei dem Vorgang eine Wärmeentbindung statt, so ist $t_2 - t_1$ positiv, d. h. man hat eine Temperaturerhöhung. Ist $E_1 < E_2$, d. h. findet bei dem Vorgang eine Wärmebindung statt, so ist $t_2 - t_1$ negativ, d. h. man hat eine Temperaturerniedrigung.

Aus Gleichung (44) ergiebt sich die durch den chemischen Vorgang erzielte Temperatur, die Endtemperatur:

$$t_2 = \frac{E_1 - E_2}{p_1 c_1 + p_2 c_2 + p_3 c_3 + \ldots} + t_1 \quad \ldots \quad (45)$$

Sind den Umsetzungsproducten noch fremde Körper beigemengt, welche an der Umwandlung nicht betheiligt waren, wie z. B. bei Verbrennungen mit Luft der Stickstoff, so erstreckt sich die Uebertragung oder Entziehung der entbundenen oder gebundenen Wärme, von $E_1 - E_2$, auch auf diese. Daher ist dem Divisor obigen Ausdrucks deren Wärmecapacität für eine Temperaturänderung um 1^0 noch beizufügen. Die-

selbe wird ausgedrückt durch $P_1 C_1 + P_2 C_2 + P_3 C_3 + \ldots$, wenn P_1, P_2, P_3 ... die Gewichtsmengen und C_1, C_2, C_3 ... die specifischen Wärmen der gleich den Umsetzungsproducten mit zu erwärmenden oder abzukühlenden Körper bezeichnen. Dann geht der Ausdruck für die Temperaturänderung über in

$$t_2 - t_1 = \frac{E_1 - E_2}{p_1 c_1 + p_2 c_2 + p_3 c_3 + \ldots + P_1 C_1 + P_2 C_2 + P_3 C_3 + \ldots} \quad . \ . \ (46)$$

und es ist die Endtemperatur:

$$t_2 = \frac{E_1 - E_2}{p_1 c_1 + p_2 c_2 + p_3 c_3 + \ldots + P_1 C_1 + P_2 C_2 + P_3 C_3 + \ldots} + t_1 \quad . \ . \ (47)$$

1. Temperaturerhöhung, Verbrennungstemperaturen, Flammentemperaturen.

Hiernach sei die durch Verbrennung von Wasserstoff in reinem Sauerstoff theoretisch erreichbare Temperatur zu berechnen. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur

$$H_2 + O = H_2O \text{ (flüssig)} \ldots + 68\,360 \text{ cal.}$$

Nun entsteht aber bei der Verbrennung nicht Wasser von gewöhnlicher Temperatur, sondern es geht Wasserdampf weg, der also noch die Verdampfungswärme in sich schliesst. Um den Betrag der letzteren, etwa 600 cal [1]) für die Gewichtseinheit und sonach 18.600 cal für das Molekül Wasser, H_2O, wird die obige Energiedifferenz zwischen Wasserstoff und Sauerstoff einerseits und dem daraus entstehenden flüssigen Wasser von gewöhnlicher Temperatur andererseits geringer, wenn Wasserdampf entsteht. Es ist daher die Wärmeentwickelung $E_1 - E_2 = 68\,360 - 18.600$. Diese Wärmemenge überträgt sich bei der Verbrennung ausschliesslich auf den gebildeten Wasserdampf, dessen Gewicht $p_1 = 18$ und dessen specifische Wärme $= 0{,}4805$. Demgemäss ist die Temperaturerhöhung

$$t_2 - t_1 = \frac{68\,360 - 18.600}{18.0{,}4805} = \frac{57\,560}{8{,}649} = 6\,655^0.$$

Es ist aber t_1 die gewöhnliche Temperatur von etwa 18^0. Daher wird die Endtemperatur

$$t_2 = 6\,655^0 + 18^0 = 6\,673^0.$$

[1]) Die für den Uebergang von Wasser von 20^0 in gesättigten Dampf von 20^0 nach S. 243 aufzuwendende Verdampfungswärme von 592,6 cal durfte um so eher nach oben abgerundet werden, als auch für den Uebergang des gesättigten Dampfes durch Ausdehnung in Wassergas von 20^0 noch ein geringer Wärmeverbrauch statt hat.

Findet die Verbrennung des Wasserstoffs durch atmosphärische Luft statt, so ist der beigemengte Stickstoff mit zu erwärmen. Hierdurch tritt eine Verringerung der Temperaturänderung ein. Die Luft enthält 77 Procent Stickstoff. Demnach kommen auf 16 Gewichtstheile Sauerstoff, die für die Bildung von 1 Mol. Wasser nöthige Menge, 53 Gewichtstheile Stickstoff $= P_1$. Die specifische Wärme C_1 des Stickstoffs ist 0,2438. Daher ist nach Gleichung (46)

$$t_2 - t_1 = \frac{68\,360 - 18 . 600}{18 . 0{,}4805 + 53{,}6 . 0{,}2438} = \frac{57\,560}{8{,}649 + 13{,}07} = 2\,650^0.$$

Da $t_1 = 18^0$, so ist die Endtemperatur oder im vorliegenden Falle die Verbrennungstemperatur:

$$t_2 = 2\,650^0 + 18^0 = 2\,668^0.$$

Der wirklichen Entstehung dieser berechneten Verbrennungstemperaturen des Wasserstoffs stellt sich aber der Umstand entgegen, dass der Wasserdampf diese Temperaturen nicht verträgt, ohne wenigstens theilweise zersetzt zu werden. Der Wasserdampf zeigt schon für sich gegen 1000⁰ bis 1100⁰ ein spurweises Zerfallen in Wasserstoff und Sauerstoff (siehe S. 132). Da der Dissociationsgang des Wasserdampfes nicht genauer bekannt ist, so lässt sich auch der Einfluss der Dissociation auf die Verbrennungstemperatur nicht genau feststellen. So viel lässt sich aber im Allgemeinen behaupten, dass bei einer gewissen erreichten Temperatur der Bruchtheil des aus den vorhandenen Bestandtheilen Wasserstoff und Sauerstoff gebildeten Wassers nicht grösser sein kann, als der Bruchtheil des Wasserdampfes, welcher unter der Einwirkung der nämlichen Temperatur auf fertig gebildetes Wasser unzersetzt bleiben würde. Nach diesem Bruchtheil bestimmt sich auch die Wärmeentwickelung im Vergleich zu derjenigen bei einer völligen Verbrennung des Wasserstoffs zu Wasser.

Der Berechnung der Verbrennungstemperatur des Kohlenstoffs in Luft zu Kohlensäure sind folgende Werthe zu Grunde zu legen:

$$C \text{ (amorph)} + O_2 = CO_2 \; . \; . \; . + 96\,960.$$

Molekulargewicht der Kohlensäure $CO_2 = 44 = p_1$, specifische Wärme der Kohlensäure $= 0{,}217 = c_1$. In der Luft sind der zur Verbrennung von 1 Atom = 12 Gewichtstheilen Kohlenstoff nöthigen Sauerstoffmenge von 2 Atomen = 32 Gewichtstheilen an Stickstoff beigemengt $107{,}2 = P_1$, da auf 23 Gewichtstheile Sauerstoff 77 Gewichtstheile Stickstoff kommen; die specifische Wärme des Stickstoffs ist $0{,}244 = C_1$. Daher hat man nach Gleichung (46)

$$t_2 - t_1 = \frac{96\,960}{44 . 0{,}217 + 107{,}2 . 0{,}244} = \frac{96\,960}{9{,}548 + 26{,}157} = 2\,716^0.$$

Da t_1 die gewöhnliche Temperatur von 18⁰ bezeichnet, so ist

$$t_2 = 2\,716 + 18 = 2\,734^0.$$

Die Erfahrung hat aber gelehrt, dass eine vollständige Verbrennung der festen Kohle durch Luft zu Kohlensäure sich nur bewirken lässt, wenn die Kohle mindestens von dem doppelten Luftvolum durchstrichen wird, als für die Verbrennung zu Kohlensäure nöthig wäre, falls kein Sauerstoff unverbunden wegginge. Nach vielfachen Versuchen an gewöhnlichen Rostfeuern zieht durchschnittlich die doppelte Luftmenge ein, als zur Kohlensäurebildung nöthig wäre. Den zu erwärmenden Gasen ist also noch eine weitere 32 Theile Sauerstoff enthaltende Luftmenge beigemischt. Es sind dies $P_2 = 32 + 107,2 = 139,2$ Gewichtstheile Luft von der specifischen Wärme $0,238 = C_2$. Der obige Ausdruck für die Temperaturerhöhung wandelt sich also um in

$$t_2 - t_1 = \frac{96\,960}{44\,.\,0,217 + 107,2\,.\,0,244 + (32 + 107,2)\,.\,0,238}$$

$$= \frac{96\,960}{9,548 + 26,157 + 33,13} = 1\,409^0.$$

Sonach ist die Verbrennungstemperatur der Kohle mit dem doppelten Luftvolum

$$t_2 = 1\,409^0 + 18^0 = 1\,427^0.$$

Die Kohlensäure wird von $1\,300^0$ an theilweise in Kohlenoxyd und Sauerstoff gespalten (siehe S. 132). Der Erzielung einer Temperatur von etwa $1\,400^0$, welche als Temperatur der Verbrennung mit dem doppelten Luftvolum berechnet wurde, möchte dadurch kaum ein beträchtlicher Abtrag geschehen. Dagegen dürfte die weit höher, bei $2\,734^0$ liegende theoretische Temperatur der Verbrennung mit dem einfachen Luftvolum in Folge der Dissociation schon bedeutend herabgedrückt werden. Ein sicheres Urtheil über die Grösse dieses Einflusses lässt sich so lange nicht abgeben, als nicht der nähere Verlauf der Dissociation der Kohlensäure erforscht ist, da der Umfang der Dissociation auch von sehr weit aus einander liegenden Temperaturen begrenzt sein kann (siehe S. 120).

Bei der Heizung für Haushaltungszwecke und auch für viele technische Zwecke ist die Dissociationsfähigkeit des Wasserdampfes (siehe S. 538) und der Kohlensäure (siehe S. 539) nicht von erheblichem Belang für die Wärmeausbeute. Denn die theoretische Verbrennungstemperatur wird schon um deswillen weitaus nicht erreicht werden, weil die entbundene Wärme fortwährend auf zu erhitzende Körper übertragen wird. Wenn z. B. für einen technischen Vorgang eine Temperatur von 1000^0 erfordert wird, so geben die Flammengase, die bereits verbrannten sowohl wie die noch unoxydirten und mit der nöthigen Verbrennungsluft gemischten, von ihrem Wärmeinhalt ab und sinken in ihrer Temperatur bis zu 1000^0 herab. Durch diese Abkühlung wird die Verbindungsfähigkeit des noch unverbrannten Antheils wieder hergestellt, die Verbrennung schreitet gleichmässig weiter vor, unter

andauernder allmählicher Wärmeabgabe an die zu erhitzenden Körper, bis zur völligen Oxydation der Heizgase, Wasserstoff oder Kohlenoxyd oder eines Gemenges beider. In dieser Hinsicht hat also die Dissociationsfähigkeit der Verbrennungsproducte nur die Folge, dass die Wärmeentbindung sich nicht sofort vollständig an der Entzündungsstelle vollzieht, sondern erst nach und nach. Durch das Fortziehen der allmählich verbrennenden Gase gewinnt die Flamme eine grössere Ausdehnung, und für die gleichmässige Erwärmung einer grösseren Fläche reicht man mit einer geringeren Anzahl von Entzündungsheerden aus, als bei unbeschränkter Oxydationsfähigkeit der Heizgase bei jeder auch noch so hohen Temperatur.

Nur in den besonderen Fällen, in welchen eine ungewöhnlich hohe Temperatur erforderlich ist, z. B. für die erst bei 1775° vor sich gehende Schmelzung von Platin (siehe S. 543), geht für den vorliegenden Zweck derjenige Antheil der Verbrennungswärme der Heizgase verloren, welcher dem bei der erforderlichen hohen Temperatur unoxydirten Bruchtheil des Wasserstoffs oder Kohlenoxyds entspricht. Sobald aber die noch nicht vollständig verbrannten Flammengase sich weiterhin abkühlen, vollendet sich deren Oxydation. Hierdurch ist die Möglichkeit gegeben, wenigstens für andere Zwecke den vorher bei hoher Temperatur unentbundenen Rest der Verbrennungswärme der Heizgase auszunutzen.

Die vorausgegangene Berechnung der Verbrennungstemperaturen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs enthält für Kohlenstoff und Wasserstoff haltige Körper schon die Grundwerthe zur Ableitung der Bestandtheile des Divisors, welcher für 1° Temperaturerhöhung die Wärmecapacitäten der nach der Verbrennung vorhandenen Körper, des Wasserdampfes, der Kohlensäure, des Stickstoffs und bei überschüssiger Luft auch dieser in sich schliesst. Im Dividend ist die Verbrennungswärme des betreffenden Stoffes einzusetzen, und zwar für den Fall, dass das Wasser in Gasform bleibt. Für nachfolgendes Beispiel mag ein kurzer Ueberblick über die Berechnungsweise zu deren Verständniss genügen.

Die Berechnung der Verbrennungstemperatur des Methans, CH_4, zu Kohlensäure und Wasserdampf wird folgender Weise ausgeführt:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O \text{ (flüssig)} \ldots + 213\,530,$$
$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O \text{ (Gas)} \ldots\ldots + 191\,930.$$

Daher hat man für die Verbrennung in reinem Sauerstoff eine Temperaturerhöhung von

$$t_2 - t_1 = \frac{191\,930}{44 \,.\, 0{,}217 + 36 \,.\, 0{,}4805} = \frac{191\,930}{9{,}548 + 17{,}298} = 7\,145^0,$$

und eine Verbrennungstemperatur von

$$t_2 = 7\,145^0 + 18^0 = 7\,163^0.$$

Für die Verbrennung in dem nothwendigen Luftvolum ist die Temperaturerhöhung:

$$t_2 - t_1 = \frac{191\,930}{44 \,.\, 0{,}217 + 36 \,.\, 0{,}4805 + 4 \,.\, 53{,}6 \,.\, 0{,}2438} = 2\,426^0,$$

und die Verbrennungstemperatur:

$$t_2 = 2\,426^0 + 18^0 = 2\,444^0.$$

Selbstverständlich wird die wirkliche Erreichung dieser Temperaturen beeinträchtigt durch die weit unterhalb derselben beginnende Dissociation der Verbrennungsproducte, des Wasserdampfes (siehe S. 538) und der Kohlensäure (siehe S. 539).

Für die Berechnung der Verbrennungstemperatur eines Gemenges von bekannter Zusammensetzung ist in dem Ausdruck für die Temperaturerhöhung als Dividend die Summe der Verbrennungswärmen der Bestandtheile und als Divisor die Wärmecapacität sämmtlicher nach der Verbrennung vorhandenen Stoffe für 1^0 Temperaturerhöhung einzusetzen.

In der vorerläuterten Weise sind die Verbrennungstemperaturen der nachstehenden Tabelle berechnet worden. Die beigefügten Verbrennungswärmen gelten für den Wasserstoff und für diejenigen Brennstoffe, welche Wasserstoff oder Wasserstoff und Wasser enthalten, unter der für die praktische Ausführung von Verbrennungen nöthigen Voraussetzung, dass alles Wasser in Dampfform bleibe. Demgemäss war von den betreffenden Verbrennungswärmen der Zusammenstellungen auf S. 396 ff., welche die Energieunterschiede der verbrennlichen Körper und ihrer Verbrennungsproducte bei gewöhnlicher Temperatur, also für gebildetes flüssiges Wasser, geben, die Verdampfungswärme des sämmtlichen Wassers in Abzug zu bringen.

Für die Berechnung der Verbrennungstemperatur gasförmiger Verbindungen ist es nicht erforderlich, auch das Doppelte des nothwendigen Luftvolums in Betracht zu ziehen. Denn bei zweckmässigen Anordnungen bedarf man zur Erzielung einer vollständigen Verbrennung gasförmiger Stoffe kaum mehr als das theoretische Luftvolum. Hierin liegt auch ein Hauptgrund, weshalb zur Herstellung möglichst hoher Temperaturen den gasförmigen Heizstoffen der Vorzug gebührt.

Durch Verbrennung erzeugte Wärmemengen und Wärmegrade.

Verbrennung von	Verbrennungswärme	Verbrennungstemperatur		
		mit reinem Sauerstoff	mit dem nothwendigen Luftvolum	mit dem doppelten Luftvolum
	von 1 Gewthl.			
Wasserstoff:				
zu Wassergas	28 780 cal	6 670°	2 665°	—
Kohle, amorpher:				
zu Kohlensäure . . .	8 080	10 200	2 730	1 430°
zu Kohlenoxyd	2 400	—	1 440	—
Holz:				
bei 120° getrocknet . .	3 600	—	2 500	1 300
gewöhnlichem mit 20 Proc. Wasser	2 750	—	1 900	1 100
Koks	6 860	—	2 400	1 340
	von 1 Liter			
Leuchtgas	6,0	7 500	2 530	—
	von 1 Mol.			
Methan, CH_4:				
zu Kohlensäure und Wassergas	191 930	7 160	2 440	—
Aethylen, C_2H_4:				
zu Kohlensäure und Wassergas	313 200	8 620	2 750	—
Kohlenoxyd, CO:				
zu Kohlensäure . . .	68 370	7 180	3 040	—
Sogenanntes Wassergas, $CO + H_2$, (siehe S. 545):				
zu Kohlensäure und Wassergas	125 930	6 940	2 860	—
Benzolgas, C_6H_6:				
zu Kohlensäure und Wassergas	773 400	—	2 790	—

Die vorstehenden Verbrennungstemperaturen sind auch für die Heizung für technische Zwecke von grosser Tragweite [1]). Zwar sind die berechneten theoretischen Temperaturerhöhungen in Wirklichkeit schon wegen der Dissociation des Wasserdampfes (siehe S. 538) oder der Kohlensäure (siehe S. 539) nicht völlig zu erreichen. Dieselben gestatten aber die Ermittelung des Bruchtheils der Verbrennungswärme eines Heizmaterials, welcher für einen vorliegenden, bei einer bestimmten Temperatur auszuführenden technischen Vorgang zur Ausnutzung kommen könnte, und zwar unter der meist nahe zutreffenden Voraussetzung, dass bei der erforderlichen Temperatur die Verbrennung des Heizmaterials eine vollständige sei, also nicht in erheblicher Weise durch die Dissociation beeinträchtigt werde (vgl. S. 539 u. 540).

Selbstverständlich ist es zunächst, dass die Verbrennungstemperatur eines anzuwendenden Brennstoffes die für einen bestimmten Zweck erforderliche Temperatur mindestens erreichen muss. Für die bei 1775^0 vor sich gehende Schmelzung des Platins ist die Anwendung von Kohle zu verwerfen, weil diese, selbst unter der Voraussetzung einer ganz vollständigen Verbrennung in dem doppelten, des theoretisch nöthigen, Luftvolum immerhin nach S. 539 eine Flammentemperatur von nur 1430^0 giebt, welche also an den Schmelzpunkt des Platins gar nicht heranreicht.

Dagegen berechnet sich bei der mit dem einfachen Luftvolum ausführbaren Verbrennung für Kohlenoxyd nach S. 542 eine Flammentemperatur von 3040^0 C. und für Wasserstoff nach S. 538 eine solche von 2670^0. Die Wirkungsweise eines jeden der beiden Gase bei ihrer Verbrennung behufs Schmelzung von Platin erhellt aus folgender Ueberlegung. Ist die Schmelztemperatur 1775^0 des Platins erreicht, so werden die zur Schmelzung benutzten Flammengase fortwährend von der Verbrennungstemperatur auf 1775^0 abgekühlt. Die dabei von ihnen abgegebene Wärmemenge dient zur Schmelzung des Platins. Diese Abkühlung beträgt für die Flammengase des Kohlenoxyds 3040^0 — 1775^0 = 1265^0 C. und für diejenigen des Wasserstoffs 2670^0 — 1775^0 = 895^0 C.

Nun geben bei der Abkühlung um 1^0 C. die Flammengase von 28 Gewichtstheilen Kohlenoxyd, welche aus 44 Gewichtstheilen Kohlensäure von der specifischen Wärme 0,217 und aus 53,6 Gewichtstheilen Stickstoff von der specifischen Wärme 0,244 bestehen, ab an Wärme $= 44 . 0,217 + 53,6 . 0,244$ cal; daher bei der Abkühlung von ihrer Flammentemperatur 3040^0 auf die Schmelztemperatur 1775^0 des Platins $= (44 . 0,217 + 53,6 . 0,244) (3040 - 1775^0) = 28\,622$ cal. Ingleichen geben bei der Abkühlung um 1^0 C. die Flammengase von 2 Gewichtstheilen Wasserstoff, welche aus 18 Gewichtstheilen Wassergas von der specifischen Wärme 0,4805 und aus 53,6 Gewichtstheilen Stickstoff von

[1]) Die nachfolgenden Ausführungen lehnen sich an Alex. Naumann, „Die Heizungsfrage, mit besonderer Rücksicht auf Wassergaserzeugung und Wassergasheizung", Giessen bei Ricker, 1881, S. 51, 52, 83, 84.

der specifischen Wärme 0,244 bestehen, ab an Wärme = 18 . 0,4805 + 53,6 . 0,244 cal; daher bei der Abkühlung von ihrer Flammentemperatur 2670^0 auf die Schmelztemperatur 1775^0 des Platins = (18 . 0,4805 + 53,6 . 0,244)(2670 — 1775) = 19446 cal.

Mithin liefern bei ihrer Verbrennung in dem einfachen Luftvolum an für die Schmelzung des Platins verwendbarer Wärme:

28 Gewthle.	Kohlenoxyd	28 622 cal,
2 „	Wasserstoff	19 446 cal.

Die genannten Gewichtsmengen beider Heizgase bezeichnen gleiche Volume derselben, welche zufällig auch gleiche Volume Verbrennungsluft in Anspruch nehmen.

Die Schmelzwärme von 1 Gewthl. Platin beträgt nach S. 238 beim Schmelzpunkt — 27,18 cal. Hiernach lässt sich leicht der Aufwand an Heizgas bemessen, dessen man für die Verflüssigung einer bestimmten Menge Platin benöthigt, wenn dieses bereits auf seinen Schmelzpunkt erhitzt ist. Die mit einer Temperatur von 1775^0 abziehenden Verbrennungsgase würden sich zum Vorwärmen des festen Platins benutzen lassen. Auch hierfür giebt die bekannte Wärmecapacität der Verbrennungsgase sowie des Platins (siehe S. 254) die Mittel an die Hand, um die Leistungsfähigkeit der abziehenden Verbrennungsgase für die Vorwärmung des Platins zu bestimmen. Verzichtet man auf ein Vorwärmen des Platins in der angedeuteten Weise und nimmt das Erhitzen und Schmelzen in demselben Raum vor, so ist die gesammte Schmelzwärme des Platins, welche nach S. 238 von 17^0 bis zum Schmelzpunkt — 101,85 cal beträgt, in Rechnung zu ziehen. Für den vorliegenden Zweck geht aber dann in den mit 1775^0 abziehenden Verbrennungsgasen eine leicht zu berechnende Wärmemenge verloren.

Der Bruchtheil der Verbrennungswärme z. B. des Wasserstoffs, welcher für die bei 1775^0 vor sich gehende Schmelzung des Platins theoretisch ausnutzbar ist, lässt sich in einfachster Weise folgendermaassen ableiten. Als Anfangstemperatur des Wasserstoffs und der Verbrennungsluft sei in runder Zahl eine Temperatur von 20^0 angenommen. Nach S. 542 beträgt die Flammentemperatur 2670^0. Die gesammte Temperaturerhöhung ist 2650^0. Demnach kann die Wärmemenge, welche die Verbrennungsgase bei der Abkühlung von 2670^0 auf 1775^0, also um 895^0 abgeben, für die Platinschmelzung dienen. Diejenige Wärmemenge, welche sie bei der Temperaturerhöhung von der gewöhnlichen Temperatur von 20^0 bis zu 1775^0, also um 1755^0 aufgenommen haben, bleibt für den besagten Zweck unverwendbar. Es sind also von der gesammten Verbrennungswärme des Wasserstoffs in Luft für die Schmelzung von Platin

$$\text{ausnutzbar } \frac{2670 - 1775}{2670 - 20} = 0{,}338 \text{ oder } 33{,}8 \text{ Proc.}$$

$$\text{unverwendbar } \frac{1775 - 20}{2670 - 20} = 0{,}662 \text{ oder } 66{,}2 \text{ Proc.}$$

Entsprechende Berechnungen seien noch bezüglich des sogenannten Wassergases ausgeführt, welches durch Ueberleiten von Wasserdampf über glühende Kohlen erhalten wird und in seiner erstrebten Zusammensetzung aus gleichen Volumen Kohlenoxyd und Wasserstoff, $CO + H_2$, bestehen soll. Dem Wassergas kommt folgende Verbrennungsgleichung zu:

$$CO + H_2 + O_2 = CO_2 + H_2O \text{ (Gas)} \ldots + 68\,370 + 57\,560 = 125\,930 \text{ cal.}$$

Zu den Verbrennungsproducten gesellen sich noch 2.53,6 Gewthle. Stickstoff, welche in der Verbrennungsluft mit den nöthigen 2 Atomen Sauerstoff gemischt waren. Die Wärmecapacität für eine Temperaturerhöhung um 1^0 beträgt für diese nach der Verbrennung vorhandenen Gase $44 . 0{,}217 + 18 . 0{,}481 + 2 . 53{,}6 . 0{,}244$. So oft diese Wärmemenge vorhanden ist, um ebensoviel Grade erhöht sich die Temperatur der Verbrennungsgase. Demnach beträgt bei der Verbrennung des Wassergases in dem einfachen Luftvolum die Temperaturerhöhung $= \frac{125\,930}{44 . 0{,}217 + 18 . 0{,}481 + 2 . 53{,}6 . 0{,}244} = 2840^0$ und, wenn man von der gewöhnlichen Temperatur von 20^0 als Anfangstemperatur ausgeht, die Flammentemperatur oder Verbrennungstemperatur $= 2840^0 + 20^0 = 2860^0$. Der völligen Erreichung dieser Temperatur steht nach S. 538 und 539 die Dissociation der Kohlensäure und des Wassers entgegen.

Doch gestattet der vorstehende theoretische Temperaturgrad den für gewisse Zwecke nutzbar zu machenden Antheil der Verbrennungswärme des Wassergases zu bestimmen. Wenn es sich z. B. wieder darum handeln sollte, Platin bei 1775^0 zu schmelzen, so steht hierfür die Wärmemenge zur Verfügung, welche die Verbrennungsgase beim Abkühlen von ihrer berechneten Verbrennungstemperatur bis auf 1775^0 abgeben würden. Es sind dies $(44 . 0{,}217 + 18 . 0{,}481 + 2 . 53{,}6 . 0{,}244)(2860 - 1775) = 48\,133$ cal von den entbundenen 125 930, oder in Bruchtheilen $\frac{48\,133}{125\,930} = 0{,}382$ oder 38 Proc. Dieser Bruchtheil lässt sich, wie auf S. 544, auch einfacher ableiten unter alleiniger Berücksichtigung der Temperaturabstände als das Verhältniss des Ueberschusses der theoretischen Flammentemperatur über die erforderliche Temperatur zur ganzen Temperaturerhöhung: $\frac{2860 - 1775}{2860 - 20} = 0{,}382$ oder 38 Proc.

Zur Erzielung möglichst hoher Temperaturen wäre die Verbrennung des Wassergases mit reinem Sauerstoff statt mit Luft zu bewerkstelligen. Es fällt dann im Divisor des Ausdrucks für die Temperaturerhöhung auf S. 545 der die Wärmecapacität des in der Luft zugetretenen Stickstoffs bezeichnende Summand weg und man hat die Temperatur-

erhöhung $\frac{125\,930}{44 . 0{,}217 + 18 . 0{,}481} = 6920^0$, und bei einer Anfangstemperatur von 20^0 die Flammentemperatur $6920^0 + 20^0 = 6940^0$.

Für die vorerwähnte Schmelzung von Platin bei 1775^0 würden in diesem Falle verfügbar sein $(44 . 0{,}217 + 18 . 0{,}481)(6940 - 1775) = 94\,034$ cal von den entbundenen 125 930, oder in Bruchtheilen $\frac{94\,034}{125\,930} = 0{,}746$ oder 74,6 Proc. Dieser Bruchtheil ergiebt sich auch, entsprechend den Berechnungen auf S. 544 und 545, unter alleiniger Berücksichtigung der Temperaturverhältnisse zu $\frac{6940 - 1775}{6940 - 20} = 0{,}746$ oder 74,6 Proc; der für die Platinschmelzung nicht ausnutzbare Bruchtheil der entbundenen Wärme zu $\frac{1\,775 - 20}{6\,940 - 20} = 0{,}254$ oder 25,4 Proc.

Flammentemperaturen sind direct gemessen worden [1]. In einem kräftigen Bunsen-Brenner treten auf 1 Vol. Gas etwa 2,2 Vol. Luft zu und das Temperaturmaximum der etwa 17 cm langen Flamme ist 1360^0 im farblosen Flammenmantel, 1250^0 in der violetten Zone, während die innere blaue Flamme 1200^0 nicht erreicht. In dem 7 cm langen dunkeln Flammenkegel beobachtete man 1 cm oberhalb der Brenneröffnung etwa 250^0, 2 cm oberhalb derselben etwas über 400^0 bis zu 4 bis 5 cm Höhe, während in einer Höhe von 6 cm eine Temperatur von 650^0 beobachtet wurde. Gasflammen sind bei stärkerem Gasdruck allerdings viel grösser, aber die entsprechenden Flammenzonen zeigen doch nahezu dieselbe Temperatur und bei bedeutend verschiedenem Druck ist die Temperaturdifferenz kaum grösser als 20^0. Die folgenden in einem unten geschlossenen Bunsen-Brenner verbrannten Mischungen von Gas und Luft oder Stickstoff oder Kohlensäure ergaben die beigesetzten Temperaturen für den heissesten Theil der Flamme:

[1] Von F. Rosetti, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, 2054 (Corresp.); 1878, 809 (Corresp.) aus Instituto veneto (5) 4; Jahresber. für Chemie f. 1878, 115, mittels eines Eisen-Platinelements, bestehend aus zwei in Porcellanröhrchen eingeschlossenen, 0,3 mm dicken Drähten, deren hervorragende Enden auf etwa 2 mm lang vereinigt und hier mit zusammengesintertem Kaolin bedeckt sind. Die freien Enden der beiden Drähte sind an dicke Kupferdrähte gelöthet, welche zum Galvanometer führen. Die Graduation des Instrumentes wurde für niedrigere Temperaturen mittels des Thermometers, für höhere, aber nicht über 825^0 reichende, mittels des Calorimeters erzielt. Da für die aus den Bestimmungen sich ergebende Curve namentlich der letztere Antheil fast geradlinig ist, so glaubte Rosetti die Curve in diesem Sinne ohne grösseren Fehler verlängern zu können.

1 Vol. Gas und	2	Vol.	Luft		1260°
1 „ „ „	2½	„	„		1150°
1 „ „ „	3	„	„		1116°
1 „ „ „	1	„	Stickstoff		1180°
1 „ „ „	1½	„	„		1240°
1 „ „ „	2	„	„		1150°
1 „ „ „	2½	„	„		1080°
1 „ „ „	3	„	„		1040°
1 „ „ „	4	„	„		960°
1 „ „ „	½	„	Kohlensäure		1190°
1 „ „ „	⅔	„	„		1170°
1 „ „ „	1	„	„		1100°
1 „ „ „	1½	„	„		1020°
1 „ „ „	2	„	„		880°
1 „ „ „	3	„	„		780°

Der Stickstoff, dessen specifische Wärme bei gleichem Volum nur 0,71 von derjenigen der Kohlensäure ist, kühlt also die Flammen viel weniger ab. Eine Mischung, welche 4 Vol. Luft enthält, brennt in einem Bunsenbrenner nicht mehr, wohl aber in einem Leuchtbrenner. Die fächerförmige Flamme ergab ein Maximum von 958°. Eine Mischung mit 4 Vol. Kohlensäure brennt nur in Berührung mit einer Flamme. Ferner wurde noch beobachtet:

in einem Stearinlicht			940°
in einer Locatellilampe			920°
Petroleumlampe	ohne Cylinder	im leuchtenden Theil	920°
		im russenden Rand	780°
	mit Cylinder		1030°
Alkohollampe	Alkohol von 0,912		1170°
	„ „ 0,822		1180°

Es ist auffallend, dass so grosse Unterschiede im Alkoholgehalt durch die Verdampfung entsprechend grösserer Wassermengen nicht grössere Unterschiede in den erzeugten Temperaturen bewirken.

Für verschiedene leuchtende Quellen ergaben sich durch die spectrometrische Analyse des ausgesandten Lichtes folgende optische Grade, für welche als willkürlicher Maassstab die Strahlen von der Wellenlänge 676 und 523 fixirt wurden [1]):

In der Rothgluth einer Gaslampe erhitztes Platinblech	524
„ „ Rothweissgluth eines Gaslöthrohrs erhitztes Platinblech	810
Moderateurlampe mit Rapsöl	1000
Stearinkerze	1162
Leuchtgas bei Argand-Brenner	1373
Licht von Sauerstoff und Leuchtgas auf Kalk	1806
Elektrisches Licht von 60 Bunsen-Elementen	3060
Sonnenlicht	4049

[1]) A. Crova, Compt. rend. **87**, 979; Jahresber. für Chemie f. 1878, 68.

2. Temperaturerniedrigung, Kältemischungen.

Die Vorgänge mit Wärmebindung und Temperaturerniedrigung können keine eigentlich chemischen sein, bei welchen durch Anordnungsänderung der Elementatome die vorher vorhandenen chemischen Grundmoleküle wesentlich verändert werden. Die chemischen Umsetzungen vollziehen sich ja nur unter der Bedingung, dass dabei Wärme entbunden wird, oder im Falle einer Wärmebindung nur in dem Maasse, als die nothwendige Energie zugeführt wird. Deswegen ist eine Temperaturerniedrigung durch eigentlich chemische Umwandlungen nicht zu erzielen. Die unter Abkühlung verlaufenden Vorgänge zeigen alle das gemeinsame Merkmal, dass dabei eine Trennung von Molekülen stattfindet. Diese Trennung kann einfach darin bestehen, dass sich die Entfernung der Moleküle vergrössert, wie bei der Ausdehnung von Gasen nach einer Druckverminderung. Meistens zerfallen aber zugleich auch complicirtere Moleküle in einfachere, wie bei dem Uebergange von Flüssigkeiten oder festen Körpern in Gasform oder bei der Verflüssigung von festen Körpern durch Lösung oder Schmelzung.

Bei derartigen, die Beschaffenheit der chemischen Grundmoleküle nicht ändernden Vorgängen kann die zu ihrem Verlauf nöthige Wärmemenge aus der Masse der betheiligten Körper selbst genommen werden, in Folge dessen eine Temperaturerniedrigung statt hat. Werden die abgekühlten Umwandlungsproducte durch Wärmezufuhr wieder auf die Anfangstemperatur gebracht, so übertrifft jetzt deren Energiegehalt E_2 denjenigen der vor der Umwandlung vorhandenen Körper E_1 um die bei der Umwandlung aufgenommene Wärmemenge. Der Energieunterschied $E_1 - E_2$ ist daher negativ. Derselbe stellt sich in concreten Fällen dar als Ausdehnungswärme von Gasen, Verdampfungswärme, Lösungswärme oder auch als Summe von Lösungswärme und Schmelzwärme, wie bei der Entstehung einer wässerigen Lösung aus Salz und Schnee.

Wegen dieses negativen Dividenden ergiebt dann die Gleichung (44) auf S. 536 eine negative Temperaturänderung $t_2 - t_1$, d. h. eine Temperaturerniedrigung.

Für die theoretische Temperaturänderung durch Verdampfung ist der Dividend $E_1 - E_2$ die an sich negative Verdampfungswärme und der Divisor die Wärmecapacität des entstehenden Dampfes für eine Temperaturerhöhung von 1^0. So ist die Temperaturänderung durch Verdampfung

des Aethers: $t_2 - t_1 = \frac{-91,11}{0,4797} = -190^0$,

des Schwefelkohlenstoffs $t_2 - t_1 = \frac{90}{0,1569} = -573^0$,

der schwefligen Säure: $t_2 - t_1 = \frac{94,56}{0,1544} = -612^0$;

für Methylchlorid fehlt noch die Kenntniss der Verdampfungswärme und der specifischen Wärme des Dampfes, um die entsprechende Berechnung auszuführen.

Die wirklich erreichbare Abkühlung bleibt weit hinter diesen berechneten theoretischen Werthen zurück, weil mit sinkender Temperatur die Dampfspannung der Flüssigkeit und hiermit die Verdampfungsgeschwindigkeit so rasch abnimmt, dass endlich in einer gegebenen Zeit die Wärmebindung durch Verdampfung ausgeglichen wird durch die Wärmestrahlung der umgebenden Körper. Wirklich hergestellt wurden die folgenden niedersten Kältegrade[1]: durch Verdampfen von flüssiger schwefliger Säure — 65⁰ und durch Verdampfen von bei letzterer Temperatur erhaltener flüssiger Kohlensäure — 130⁰ oder von Stickoxydul — 140⁰.

Die Kälteerzeugung durch Verdampfung findet praktische Verwerthung in den Kälte- oder Eismaschinen. Als verdampfende Flüssigkeiten werden gewöhnlich angewandt: Aether[2]) vom Siedepunkt 35⁰; Ammoniak[3]) vom Siedepunkt — 33⁰; schweflige Säure[4]) vom Siedepunkt — 10⁰; Methylchlorid[5]) vom Siedepunkt — 22⁰.

Der Temperaturerniedrigung durch Verflüssigung fester Körper ist eine Grenze gesetzt durch den Erstarrungspunkt der entstehenden Lösungen.

Das Maximum der Temperaturerniedrigung durch Auflösen von Salz in Wasser wird erreicht durch Zusammenbringen von Salz und Wasser in dem Verhältniss, in welchem sie eine bei der zu erzielenden Temperatur gerade gesättigte Lösung bilden. Dabei wurden die folgenden Temperaturänderungen beobachtet[6]) in längstens einer Minute bei Anwendung von 250 bis 500 g Wasser mit der entsprechenden Salzmenge, welche zur Beschleunigung der Lösung fein gepulvert und in kleinem Ueberschuss genommen worden war:

1) R. Pictet, a. auf S. 196 a. O.
2) Zuerst Jac. Perkins. — 3) Carré. — 4) Pictet. — 5) Brigonnet.
6) Fr. Rüdorff, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 68; Jahresber. für Chemie f. 1869, 55.

Temperaturänderungen beim Auflösen von Salzen.

	Löslich in 100 Wasser sind	Gemischt mit 100 Wasser wurden	Die Temperatur sinkt von	bis	um
Alaun, kryst.	10	14	+ 10,8°	+ 9,4°	1,4°
Chlornatrium	35,8	36	12,6	10,1	2,5
Schwefelsaures Kali	9,9	12	14,7	11,7	3,0
Phosphorsaures Natron, kryst. .	9,0	14	10,8	7,1	3,7
Schwefelsaures Ammon	72,3	75	13,2	6,8	6,4
Schwefelsaures Natron, kryst. .	16,8	20	12,5	5,7	6,8
Schwefelsaure Magnesia, kryst.	80	85	11,1	3,1	8,0
Kohlensaures Natron, kryst. . .	30	40	10,7	1,6	9,1
Salpetersaures Kali	15,5	16	13,2	3,0	10,2
Chlorkalium	28,6	30	13,2	0,6	12,6
Kohlensaures Ammon	25	30	15,3	3,2	12,1
Essigsaures Natron, kryst. . .	80	85	10,7	— 4,7	15,4
Chlorammonium	28,2	30	13,3	— 5,1	18,4
Salpetersaures Natron	69	75	13,2	— 5,3	18,5
Unterschwefligs. Natron, kryst.	98	110	10,7	— 8,0	18,7
Jodkalium	120	140	10,8	— 11,7	22,5
Chlorcalcium, kryst.	200	250	10,8	— 12,4	23,2
Salpetersaures Ammon	55	60	13,6	— 13,6	27,2
Schwefelcyanammonium	105	133	13,2	— 18,0	31,2
Schwefelcyankalium	130	150	10,8	— 23,7	34,5

Bei Salzen von einer mit der Temperatur bedeutend steigenden Löslichkeit beobachtet man bei einer anderen als der oben angegebenen Anfangstemperatur auch eine andere Abkühlung. So sank die Temperatur beim Auflösen der entsprechenden Mengen Salpeter in Wasser von 23,0° auf 10,2°, also um 12,8°, während bei 13,2° die Temperaturerniedrigung nur 10,2° betrug.

Die durch Auflösung eines Salzes in Wasser erreichbare Temperaturerniedrigung kann nie unter den Gefrierpunkt der betreffenden Salzlösung herabgehen. Es sinkt die Temperatur beim Mischen von Wasser mit der entsprechenden Menge Salpeter von 0° auf — 2,7°, krystallisirter Soda von 0° auf — 2,0°, salpetersaurem Ammon von 0° auf — 16,7°.

Diese Endtemperaturen sind die Gefrierpunkte der gesättigten Lösungen der betreffenden Salze.

Ueberhaupt[1]) ergiebt sich für Salzlösungen zunächst die theoretische Nothwendigkeit, bei einer gewissen nicht weiter herabdrückbaren Temperatur eine feste Masse von constanter Zusammensetzung auszuscheiden, durch folgende Ueberlegung:

Trägt man auf ein Coordinatensystem für die Lösungen irgend eines Salzes als Abscissen die Gewichtstheile Salz auf 100 Theile Wasser, als Ordinaten die Temperaturen auf, bei denen die Lösungen beim Abkühlen zu gefrieren beziehungsweise zu krystallisiren beginnen, so erhält man durch Verbindung der Endpunkte der Ordinaten einerseits die Gefriercurve und andererseits die Sättigungscurve. Beide schneiden sich in einem bestimmten Punkte, welcher der Temperatur ϑ entspricht. Zu dieser Temperatur gehört eine Grenzlösung von dem Gehalte p, zu welcher man auf zwei verschiedenen Wegen unfehlbar gelangen muss: entweder durch Abkühlen einer verdünnteren Lösung, wobei unter fortwährender Ausscheidung von Eis die Temperatur bis zu ϑ herabsinkt und sich der Salzgehalt bis zu p anreichert; oder durch Abkühlen einer concentrirteren Lösung, wobei unter fortwährendem Auskrystallisiren von Salz die Temperatur ebenfalls bis zu ϑ herabsinkt und der Salzgehalt auf p zurückgeht. Wird nun der Grenzlösung vom Gehalte p und der Temperatur ϑ weiter Wärme entzogen, so muss sowohl Eis als auch Salz abgeschieden werden. Würde nämlich Eis allein abgeschieden, so würde dadurch die Lösung gesättigter und daher für die bestehende Temperatur übersättigt werden. Würde aber Salz allein ausfallen, so würde dadurch die Lösung eine unterkühlte. Da nun stets vorausgesetzt wird, dass Unterkühlung wie Uebersättigung vermieden werde, so kann keiner der beiden Fälle stattfinden. Es wird vielmehr ein gleichzeitiges oder besser gesagt ein continuirlich abwechselndes Ausscheiden von Salz und Eis erfolgen müssen, und zwar genau in demselben Verhältniss, in dem Salz und Wasser in der Grenzlösung enthalten sind. Das Resultat der Abkühlung einer Salzlösung von angegebenem Gehalte, das Kryohydrat (vergl. S. 106), ist also nach dieser Darstellung ein inniges Gemenge von Salz und Eis von ganz constanter Zusammensetzung. Wie dessen Bildung muss auch ebenso natürlich dessen Verflüssigung bei derselben constanten Temperatur ϑ stattfinden. Ferner steht das Gesetz der stöchiometrischen Zusammensetzung, ein wohlbegründetes Merkmal einer chemischen Verbindung, im Widerspruch mit den Mengenverhältnissen, nach denen sich Wasser oder Eis und Salz zur Bildung der Kryohydrate verbinden. So z. B. sind im Kryohydrat von NH_4Cl 12,4 Mol. Wasser, im Kryohydrat von KCl 16,61 Mol. Wasser,

[1]) L. Pfaundler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, 2223; Jahresber. für Chemie f. 1877, 77. — H. Offer, Wien. Akad. Ber. (2. Abthl.) 81, 1058 bis 1079; Jahresber. für Chemie f. 1877, 76.

von Na_2CO_3 92,75 Mol., von K_2SO_4 114,2 Mol., von $Na_2SO_4, 10H_2O$ 165,6 Mol. Wasser mit je einem Moleküle Salz verbunden, was die Unwahrscheinlichkeit der Annahme bestimmter chemischer Verbindungen darthut. Die vorausgeschickten theoretischen Erörterungen führen also zu dem Schlusse, dass die Kryohydrate mit grösserer Wahrscheinlichkeit als mechanische Gemenge, denn als chemische Verbindungen aufzufassen seien.

Auch auf experimentellem Wege liess sich die Frage nach der Natur der Kryohydrate durch Erforschung der physikalischen Eigenschaften der Kryohydrate entscheiden. Bei der Bildung der Kryohydrate wurde nie eine Entwickelung von deutlichen reinen Krystallen beobachtet, vielmehr erstarrte die Salzlösung stets zu einer verworren krystallinischen Masse. Beim Eingeben der Kryohydrate von $KClO_3$, KNO_3, K_2SO_4 und KCl in Alkohol schien es, als ob das Eis förmlich aus der Kryohydratmasse herausgelöst und dadurch das in Alkohol unlösliche Salz in Freiheit gesetzt werde. Bei Einwirkung von kaltem Wasser auf Kryohydrate verwandelte sich zunächst die äusserste Schichte des Kryohydrats in durchsichtiges Eis. Diese Eisschale vergrösserte sich auf Kosten des inneren Kryohydratkernes immer mehr, von aussen nach innen vorschreitend, bis endlich das den Kern bildende Kryohydrat gänzlich verschwunden war. In calorimetrischer Hinsicht verhalten sich Kryohydrate beim Lösen wie die mechanischen Gemenge aus Salz und Eis. Indem nämlich einerseits eine bestimmte Menge eines Kryohydrats von bestimmter Temperatur in einer gegebenen Wassermenge gelöst und der hierbei erfolgende Temperaturabstieg beobachtet wurde, und andererseits eine der Kryohydratmenge entsprechende Menge von Eis und Salz von derselben Anfangstemperatur in derselben Wassermenge gelöst und ebenfalls der Temperaturabstieg beobachtet wurde, ergaben sich die nachfolgend zusammengestellten, für die beiden Versuchsreihen übereinstimmenden Resultate:

Temperaturerniedrigungen beim Lösen der

Name der Salze	KNO_3				NaCl			$KClO_3$		K_2SO_4
	1	2	3	4	1	2	3	1	2	
Kryohydrate	5,75	6,37	5,59	6,26	3,81	4,79	3,81	6,15	5,94	5,68
Getrennten Bestandtheile	5,70	6,38	5,56	6,29	3,73	4,81	3,82	6,14	5,98	5,70

Wäre das Kryohydrat eine chemische Verbindung, so müssten die Verhältnisse in beiden Fällen ganz andere, die Ursachen einer Wärmeabsorption beiderseits ganz verschiedene sein, was durch eine nach vorstehenden Versuchen nicht vorhandene Verschiedenheit der Wärmeabsorption im Allgemeinen zum Ausdruck gelangen müsste. In volumchemischer Hinsicht muss das Volum eines Kryohydrats, wenn letzteres ein Gemenge ist, gleich sein der Summe der Volume der Bestandtheile, und wenn es eine chemische Verbindung ist, im Allgemeinen von dieser Summe abweichen. Nun wird nach freilich nicht sehr zuverlässigen Beobachtungen bei der Bildung des Kryohydrats von KNO_3 und von $KClO_3$ keinesfalls eine bedeutende Volumänderung stattfinden. Jedenfalls ist die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten specifischen Gewichten bei den Kryohydraten von NH_4Cl, $KClO_3$ und KNO_3 eine ganz gute. Zwar ist das specifische Gewicht des Kryohydrats von NaCl entschieden grösser, als es sich unter der Annahme berechnet, dass dasselbe ein Gemenge von Salz und Eis sei, und dasselbe zeigte sich auch bei dem Kryohydrate von KCl. Nun ist es aber bekannt, dass NaCl ein intermediäres Hydrat bildet, das sich aus einer bei 0^0 gesättigten Lösung durch Abkühlen auf — 5^0 sehr leicht darstellen lässt. Auf gleiche Weise gelang es, auch bei KCl die Bildung eines intermediären Hydrats nachzuweisen. Die Kryohydrate solcher Salze sind aber wahrscheinlich als aus Eis und diesen Hydraten bestehend aufzufassen, also gewissermaassen als Kryohydrate der intermediären Hydrate. Die angeführten Versuche im Verein mit den erwähnten theoretischen Erwägungen berechtigen zu der Behauptung, dass die Kryohydrate Gemenge seien, welchen aber nach den obigen Ausführungen eine constante Zusammensetzung zukommen muss.

Auch die durch Mischung von Schnee mit einem Salze erreichbare Temperaturerniedrigung kann nie unter den Gefrierpunkt der gesättigten Lösung des betreffenden Salzes herabgehen, wenn die Uebersättigung sowohl, wie die Ueberkältung vermieden wird durch das Vorhandensein von einem Körnchen festen Salzes und eines Stückchens Eis. Es lehren dies die nachverzeichneten Beobachtungen [1]):

[1]) Fr. Rüdorff, Pogg. Ann. **122**, 337; Jahresber. für Chemie f. 1864, 94.

Endtemperaturen beim Mischen von Schnee und Salzen und Gefrierpunkte der entstehenden Salzlösungen.

Mit 100 Theilen Schnee wurden gemengt	Theile	Temperatur der Mischung	Gefrierpunkt der gesättigten Lösung
Schwefelsaures Kali	10	— 1,9°	— 1,9°
Kohlensaures Natron, kryst. . . .	20	— 2,0	— 2,0
Salpetersaures Kali	13	— 2,85	— 2,85
Chlorkalium	30	— 10,9	— 10,85
Chlorammonium	25	— 15,4	— 15,4
Salpetersaures Ammoniak	45	— 16,75	— 16,75
Salpetersaures Natron	50	— 17,75	— 17,75
Chlornatrium	33	— 21,3	— 21,3
Phosphorsaures Natron	—	—	— 0,45
Schwefelsaures Natron	—	—	— 1,15
Schwefelsaures Kupferoxyd	—	—	— 2,0
Chlorbaryum	—	—	— 8,7
Neutrales chromsaures Kali . . .	—	—	— 12,5

Bei diesen Kältemischungen aus Schnee und Salzen kommt zu der negativen Auflösungswärme noch die ebenfalls negative Schmelzwärme des Eises in Betrag von — 80 cal für einen Gewichtstheil. Die theoretische Temperaturerniedrigung berechnet sich nach Gleichung (44) auf S. 536, in welche als Dividend die Summe der Schmelzwärme des Eises und der Lösungswärme des Salzes und als Divisor die Wärmecapacität der entstandenen Lösung für eine Temperaturerhöhung um 1° zu setzen ist.

Eine ähnliche Berechnung sei für die Kältemischung aus Schnee und krystallisirtem Schwefelsäuredihydrat, H_2SO_4, H_2O, ausgeführt. In diesem Falle kommt auch die positive Wärmeentwickelung bei der Mischung von flüssigem Schwefelsäuredihydrat mit Wasser in Betracht neben den an sich negativen Verflüssigungswärmen des Schnees und des Schwefelsäuredihydrats:

Schmelzung von H_2SO_4, H_2O		— 3 680
„ „ $17 H_2O$	17 . 18 . (— 80) =	— 24 480
Verbindung von H_2SO_4, H_2O mit $17 H_2O$		+ 9 800
	Gesammtwärmeentwickelung	— 18 360

Hierbei entstehen 422 Gewthle. der Mischung $H_2SO_4, H_2O + 17 H_2O$, deren specifische Wärme = 0,813 ist. Daher ist die Temperaturänderung

$$t_2 - t_1 = \frac{-18360}{422 . 0{,}813} = -53{,}5^0.$$

Die obige Mischungswärme von + 9 800 cal für Schwefelsäuredihydrat und Wasser gilt für die gewöhnliche Temperatur von $t = 15^0$. Dieselbe wird mit sinkender Temperatur geringer, weil die Wärmecapacität des Mischproductes geringer ist als die Summe der Wärmecapacitäten der Mischungsbestandtheile (siehe S. 350). Daher ergiebt sich mit sinkender Anfangstemperatur wegen des abnehmenden positiven Summanden für die negative Gesammtwärmeentwickelung ein gering wachsender Zahlenwerth und somit eine etwas wachsende Temperaturänderung. Zur näheren Erläuterung dieses Verhältnisses sei eine Anfangstemperatur von $\tau = -20^0$ vorausgesetzt und für dieselbe die Temperaturänderung berechnet. Die Mischungswärme von H_2SO_4, H_2O mit $17 H_2O$ bei -20^0 ergiebt sich nach der auf S. 212 entwickelten Formel $Q_\tau = Q_t + U - V$. Nach S. 278 ist die specifische Wärme des Schwefelsäuredihydrats 0,444. Es ist ferner $t = +15^0$, $\tau = -20^0$, $Q_t = 9880$. Daher $U = (116 . 0{,}444 + 306 . 1)(-20 - 15)$ und $V = (116 + 306) . 0{,}813 . (-20 - 15)$ und folglich $Q_{-20} = 9800 + [116 . 0{,}444 + 306 . 1 - (116 + 306) . 0{,}813] . (-35) = 9800 - 504 - 9300$ cal. Daher ist jetzt die Gesammtwärmeentwickelung = $-3680 - 24480 + 9300 = -18860$ cal und die Temperaturänderung $= \frac{-18860}{422 . 0{,}813} = -55^0$, also die Temperaturerniedrigung um $1{,}5^0$ beträchtlicher.

Das durch eine Kältemischung [1]) beim günstigsten Mischungsverhältniss erreichbare Temperaturminimum hat man die Intensität der Kältemischung genannt. Zur Abkühlung einer begrenzten Menge eines Körpers vermittels einer Kältemischung auf das Temperaturminimum der letzteren würde eine unendlich grosse Menge der Kältemischung erforderlich sein. Für jede andere weniger niedrige Temperatur besteht ein günstiges Mischungsverhältniss, welches bei oder bis zu dieser Temperatur am meisten Wärme absorbiren kann. Dieses Wärmemaximum hat man den Abkühlungswerth der Mischung für die betreffende Temperatur genannt.

Zur Berechnung des Temperaturminimums und der Abkühlungswerthe einer Kältemischung muss bekannt sein: das empirische Gesetz für die Wärmeentwickelung beim Mischen der Bestandtheile von verschiedener Zusammensetzung, z. B. in Hinsicht der Mengen des Hydrat-

[1]) Die nachfolgende kurze Darlegung fusst auf einer eingehenden Untersuchung über Kältemischungen im Allgemeinen und insbesondere über jene aus Schnee und Schwefelsäure von L. Pfaundler, Wien. Akad. Ber. (2. Abthl.), 1875, 71, 509 bis 537; Jahresber. für Chemie f. 1875, 61.

wassers und bei verschiedenem Mengenverhältniss, ferner die Wärmecapacität der Mischung und der Bestandtheile mit Einschluss etwaiger Schmelzwärmen der letzteren, endlich die Erstarrungstemperaturen der Mischungen von verschiedenem Zusammensetzungsverhältniss.

Bei einer graphischen Darstellung würden die Wärmeentwickelungen bei den verschiedenen Mischungsverhältnissen durch die „Wärmecurve“, die nach Gleichung (45) auf S. 536 zu berechnenden Endtemperaturen durch die „Temperaturcurve“ ausgedrückt sein.

Beim Mischen z. B. von Schnee mit Schwefelsäuremonohydrat wird offenbar die tiefste erreichbare Temperatur erzielt, wenn der Schwefelsäure nicht mehr und nicht weniger Schnee zugefügt wird, als sich bei der entstehenden Temperatur eben noch zu lösen vermag. Denkt man sich mit Rücksicht auf denselben Abscissenmaassstab eine Curve der Erstarrungstemperaturen, die „Erstarrungscurve“, aufgetragen, so ist der Durchschnittspunkt der Temperaturcurve mit der Erstarrungscurve die gesuchte Minimaltemperatur. Die diesem Punkte entsprechende Abscisse giebt das günstigste Mischungsverhältniss zur Erreichung starker Temperaturerniedrigung. Dasselbe lässt sich auch aus den beiden Tabellen ableiten, deren eine die für jedes untersuchte Mischungsverhältniss aus der Wärmebindung und Wärmecapacität der Lösung berechneten Endtemperaturen und deren andere die beobachteten Erstarrungstemperaturen der Lösungen enthält. Dort, wo Endtemperatur und Erstarrungstemperatur sich gleich gross ergeben, liegt der gesuchte Werth. So ergiebt sich als tiefste mit Schwefelsäuremonohydrat und Schnee erzielbare Temperatur das Temperaturminimum von — 22^0 und zwar für eine Mischung von 1 Molekül Monohydrat mit 16,2 Molekülen Schnee.

So lange die Erstarrungstemperatur einer entstehenden Mischung nicht erreicht ist, kann man unter das zunächst erreichbare Temperaturminimum dadurch gelangen, dass man mittels einer ersten Mischung die Anfangstemperatur der Materialien für eine zweite Mischung erniedrigt und so durch Wiederholungen immer tiefere Temperaturen erzielt.

Bei der Anwendung einer Kältemischung kommt die Wärmecapacität des abzukühlenden Körpers sehr in Betracht. Jene Kältemischung, welche die Minimaltemperatur giebt, ist durchaus nicht die beste zur Abkühlung auf minder tiefe Temperaturen. So ist z. B. bei Kältemischungen aus Schwefelsäuremonohydrat und Schnee diejenige Mischung, welche die Endtemperatur — 21,6^0 giebt, $2^1/_2$ mal so werthvoll als diejenige, welche als Endtemperatur die Minimaltemperatur — 22^0 giebt, wenn es gilt, auf — 20^0 abzukühlen. Je weniger tief die beabsichtigte Abkühlungstemperatur liegt, desto grösser wird der Unterschied zwischen dem Abkühlungswerth derjenigen Mischung, welche das Temperaturminimum — 22^0 giebt, und derjenigen, welche mit so viel Schnee angefertigt wird, dass am Ende eine Flüssigkeit entsteht, deren Erstarrungstemperatur gleich der Abkühlungstemperatur ist.

Nachstehende Tabelle umfasst für die Kältemischung aus krystallisirtem Chlorcalcium, $CaCl_2, 6H_2O$, und Schnee[1]) die Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen über die Löslichkeit des Salzes bei verschiedenen Temperaturen, über die Gefrierpunktserniedrigung der Lösungen bei verschiedenem Gehalte, über die specifische Wärme des Salzes und der Lösungen, über die Lösungswärme bei verschiedenen Mengen, über das erreichbare Temperaturminimum, über die absorbirbare Wärmemenge bei verschiedenen Mischungsverhältnissen. Ein Temperaturminimum von — 54,9° berechnet sich für eine Lösung von der Zusammensetzung $CaCl_2, 6H_2O + 8{,}45\,H_2O$. Zur möglichsten Annäherung an dasselbe soll das krystallisirte Chlorcalcium fein gepulvert und womöglich unter 0° abgekühlt, der Schnee nicht nass, sondern bröselig und ebenfalls unter 0° abgekühlt sein. Das krystallisirte Chlorcalcium erhält man am sichersten als fein pulverige Krystallmasse von der richtigen Zusammensetzung $CaCl_2, 6H_2O$ durch Erhitzen seiner Lösung bis zur Siedetemperatur 131,27° und Umrühren bis zum vollständigen Erkalten. Diese Kältemischung ist eine der empfehlenswerthesten, weil sie sehr tiefe Temperaturen zu erreichen gestattet, das Material billig zu beschaffen und leicht wieder in brauchbaren Zustand zu bringen ist.

(Siehe die Tabelle auf folgender Seite.)

Etwas verwickelter sind die Vorgänge bei den Kältemischungen aus einer Säure und einem hydratwasserhaltigen Salze. Eine solche viel gebrauchte Kältemischung[2]) ist diejenige aus 16 Theilen Glaubersalz und 12 Theilen Salzsäure des Handels, welche ungefähr ein Drittel Chlorwasserstoff enthält und demnach der Zusammensetzung $HCl, 4H_2O$ entspricht. Dieselbe giebt eine Abkühlung um ungefähr 33°. Der bei der Mischung sich vollziehende Vorgang

$$Na_2SO_4, 10H_2O\,(\text{fest}) + 2HCl\ (\text{gel.}) = 2NaCl\,(\text{fest}) + H_2SO_4\,(\text{gel.}) + 10H_2O\ (\text{flüssig})$$

folgt dem Gesetz der grössten Wärmeentbindung, da das wasserfreie Sulfat von Salzsäure wirklich unter Wärmeentbindung zersetzt wird. Die Temperaturerniedrigung bei Anwendung von krystallisirtem Sulfat kommt daher, dass das gebildete Natriumchlorid wasserfrei ist, folglich sämmtliches vorher an das Sulfat gebundene Wasser frei wird und nach der Reaction mit Ausnahme eines Niederschlages von Kochsalz Alles flüssig ist. Der Einfluss der Zustandsänderung des Wassers tritt deutlich hervor, wenn man von ungefähr 33° ausgeht und in einem Falle festes und im anderen in seinem Krystallwasser geschmolzenes Glaubersalz anwendet. Im ersteren Falle sinkt die Temperatur plötzlich gegen — 8°, im zweiten

[1]) H. Hammerl, Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 78, 59 bis 79; Jahresber. für Chemie f. 1879, 106.

[2]) A. Ditte, Compt. rend. 1880, 90, 1163; Jahresber. für Chemie f. 1880, 104.

Kältemischung von Schnee und Chlorcalcium ($CaCl_2, 6H_2O = 218,92$).

Mischt man: 1 Mol. Salz mit Schnee	Mischt man: 1 g Salz mit Schnee	So werden absorbirt: per Molekül Salz	So werden absorbirt: per Gramm Salz	Die Lösung ist gesättigt bei t^0	Abkühlungswerth der Lösungen per 1 g Salz für die Temperatur t^0 oder ϑ^0
4,29 Mol.	0,35 g	11 415 cal	52,2 cal	0^0	52,1 cal
4,5	0,37	11 688	53,4	— 2,2	52,2
4,8	0,39	12 080	55,1	— 4,3	52,8
5,0	0,41	12 342	56,4	— 8,4	51,7
5,3	0,43	12 738	58,2	— 10,6	51,9
5,5	0,45	13 025	59,5	— 14,1	50,8
5,8	0,48	13 402	61,2	— 17,5	50,5
6,0	0,49	13 670	62,4	— 19,7	49,5
6,2	0,51	13 937	63,7	— 22,8	48,3
6,5	0,53	14 347	65,5	— 26,4	47,0
6,7	0,55	14 611	66,7	— 28,7	45,5
7,0	0,57	15 016	68,6	— 33,3	43,8
7,4	0,61	15 559	71,1	— 39,0	40,3
7,5	0,63	15 696	71,7	— 41,2	39,3
7,8	0,64	16 105	73,6	— 45,5	36,7
8,0	0,66	16 379	74,8	— 49,5	33,7
8,5	0,70	17 067	77,9	— 54,9	30,0
				Die Lösung gefriert bei ϑ^0	
9,0	0,74	17 752	81,1	— 48,2	36,9
9,95	0,81	19 065	87,1	— 40,3	46,8
10,0	0,82	19 135	87,4	— 39,9	47,4
10,55	0,91	19 899	90,9	— 36,5	52,5
11,83	0,97	21 684	99,0	— 30,43	63,7
12,55	1,03	22 692	103,2	— 27,99	69,4
14,47	1,19	25 390	116,0	— 22,7	84,1
15,00	1,23	26 138	119,3	— 21,5	88,5
16,94	1,39	28 875	131,9	— 18,3	102,6
20,0	1,64	33 222	151,8	— 14,7	124,3
23,01	1,89	37 506	171,3	— 12,4	145,0
30,0	2,46	47 491	216,9	— 9,0	192,3
33,11	2,72	51 942	237,3	— 8,1	213,1
40,0	3,28	61 819	282,4	— 6,5	259,0
60,0	4,92	90 545	413,6	— 4,0	392,3

bemerkt man nur eine schwache Temperaturänderung; in beiden Fällen bilden sich aber dieselben Producte, nämlich gelöste Schwefelsäure und niedergeschlagenes Natriumchlorid. Aehnliche Verhältnisse finden sich bei den Mischungen von Salpetersäure und Natriumphosphat oder Natriumsulfat, von Salzsäure und Alaun oder Natriumphosphat.

Bei allen diesen Mischungen eines hydratwasserhaltigen Salzes mit einer Säure ist die Abkühlung nicht der einfachen Lösung des Salzes zuzuschreiben, sondern es findet stets eine doppelte Umsetzung statt, entsprechend dem Gesetz der grössten Wärmeentbindung. Diese Umsetzung mit Wärmeentbindung ist nur dann vollständig, wenn das neugebildete Salz in der sauren Flüssigkeit sich nicht löst; gewöhnlich ist dieselbe unvollständig und durch den entgegengesetzten Vorgang begrenzt. Die beobachtete Temperaturerniedrigung rührt daher, dass die angewandten Salze eine grosse Wassermenge enthalten, welche bei der Bildung eines wasserfreien Salzes von dem festen Salze abgespalten und verflüssigt wird. Diese Zustandsänderung verschlingt die bei der Reaction entbundene Wärme und entzieht weiter der Flüssigkeit den Ueberschuss der zu ihrem Vollzug nöthigen Energie.

Wenn hierbei auch noch Nebenwirkungen mitspielen [1]) — wie z. B. bei der Mischung von Glaubersalz und Salzsäure die Dissociation des Glaubersalzes, die Herstellung eines Gleichgewichtes zwischen Natriumdisulfat und Wasser, die Lösung —, so spricht doch für deren mehr untergeordnete Rolle der Umstand, dass sich Kältemischungen aus zwei krystallisirten Salzen im festen Zustande, von welchen das eine viel Hydratwasser enthält, bilden lassen [2]). Festes Ammoniumnitrat und Glaubersalz wirken auf einander nach der Umsetzungsgleichung:

$$2\,NH_4NO_3\ (\text{fest}) + Na_2SO_4, 10\,H_2O\ (\text{fest}) = (NH_4)_2SO_4\ (\text{fest}) + 2\,NaNO_3\ (\text{fest}) + 10\,H_2O.$$

Abgesehen von der Zustandsänderung des Wassers vollzieht sich diese chemische Umsetzung ohne merkliche Wärmeänderung, wie die Bildungswärmen der betheiligten Salze lehren können. Aber die 10 Moleküle frei gewordenen Wassers bedürfen zur Schmelzung eine grosse Wärmemenge. Beim Mischen der beiden Salze in einem Mörser wird die Masse sofort flüssig und die Temperatur sinkt um ungefähr 20°. Die Lösung des gebildeten Ammoniumsulfats und Natriumnitrats in dem frei gewordenen Wasser trägt ebenfalls zur Temperaturerniedrigung bei. Entsprechende Verhältnisse zeigen die Mischungen von Ammonium-

[1]) Berthelot, Compt. rend. 1880, **90**, 1191; Jahresber. für Chemie f. 1880, 106.

[2]) A. Ditte, Compt. rend. 1880, **90**, 1282; Jahresber. für Chemie für 1880, 106.

nitrat, $(2\,NH_4NO_3)$, und Natriumphosphat, $Na_2HPO_4, 12\,H_2O$, mit einer Abkühlung von ungefähr 18^0, von Natriumcarbonat und Ammoniumnitrat mit einer Abkühlung von ungefähr 25^0.

XXIX. Temperatur des Beginns chemischer Umsetzungen.

Gelegentlich der Abhandlung der Dissociationserscheinungen wurde schon ausführlich erörtert, dass die Temperatur des Beginns der Dissociation unterhalb der eigentlichen Zersetzungstemperatur liegt (siehe S. 109, 110, 127), und zwar für verschiedene Verbindungen in verschiedenem Abstand (vgl. S. 117 bis 125), der für einzelne, wie z. B. das Jod (siehe S. 120), überaus gross sein kann. Die Erklärung dieser Erscheinung wurde darin gefunden, dass bei einer herrschenden Mitteltemperatur die Atomtemperaturen wie Molekültemperaturen der einzelnen Moleküle (siehe S. 108) innerhalb weiter Grenzen schwanken.

In entsprechender Weise wird bei Körpern, welche einer chemischen Umsetzung fähig sind, diese schon weit unterhalb der eigentlichen Umsetzungstemperatur zwischen einzelnen Molekülen beginnen, die in ihrem Bewegungszustand die eigentliche Umsetzungstemperatur erreicht oder überschritten haben. Wird bei dem chemischen Vorgange Wärme frei, so können dadurch benachbarte Moleküle über die Umsetzungstemperatur erhitzt und in den Vorgang mit hineingezogen werden. Dieses Spiel muss sich solcher Weise rasch fortsetzen bis zur vollendeten Umsetzung, wenn nicht bei der stetig steigenden Temperatur die Umsetzungsproducte ihrerseits wieder eine Zersetzung erleiden.

Aber der Beginn einer gewissen chemischen Umsetzung wird immerhin nicht unter allen Umständen in dem gleichen Abstand der Mitteltemperatur von der eigentlichen Umsetzungstemperatur sich zeigen. Die vorhandene Menge der sich eventuell umsetzenden Moleküle wird insofern einen Einfluss haben, als die Wahrscheinlichkeit des Eintritts von Bewegungszuständen, welche die Umsetzung gestatten, und des Zusammentreffens von Molekülen in solchen günstigen Bewegungszuständen um so grösser ist, je mehr Moleküle vorhanden sind und je inniger und häufiger dieselben sich berühren.

Dem entsprechend haben Beobachtungen [1]) über die Temperatur der spontanen Krystallisation übersättigter Lösungen von Natriumsulfat ergeben, dass die Krystallisationstemperatur des Hydrats, $Na_2SO_4, 7\,H_2O$, um so weniger niedrig liegt, je concentrirter die Lösung

[1]) L. C. de Coppet, Ann. chim. phys. (5) 6, 275 bis 289; Jahresber. für Chemie f. 1872, 22; f. 1875, 42.

ist, und dass im Allgemeinen Salzlösungen um so leichter krystallisiren, mit je beträchtlicheren Mengen man arbeitet. Ingleichen bestätigen Versuche bei ziemlich gleichmässiger Zimmertemperatur über die freiwillige Krystallisation übersättigter Lösungen von Natriumbromid in zugeschmolzenen Glasröhren, welche nach eingetretener Krystallisation in Wasser von 50° bis 60° bis zur vollständigen Zerstörung des Hydrats $NaBr, 2H_2O$ und Wiederauflösung eingetaucht worden waren, dass die nöthige Zeit zur freiwilligen Krystallisation einer übersättigten Lösung unter sonst gleichen Verhältnissen im Mittel um so kürzer ist, je niedriger die Temperatur und je concentrirter die Lösung ist, und dass diese mittlere Zeit mit der Menge der übersättigten Lösung in umgekehrtem Verhältniss steht.

Nachstehend seien noch einige auf die Ermittelung des Verbrennungspunktes von Gasen sich erstreckende Beobachtungen mitgetheilt. Die allgemeinen Ergebnisse derselben stehen im Einklang mit den obigen Schlussfolgerungen, insofern sie die Abhängigkeit des Beginns chemischer Umsetzungen darthun von den Bewegungszuständen, der Entfernung und der durch grosse Dichte oder beigemengte fremde Gase mehr oder weniger beeinflussten Beweglichkeit (vgl. auch S. 68) und Häufigkeit der Berührung umsetzungsfähiger Gasmoleküle.

Versteht man unter dem Verbrennungspunkt eines Körpers die Temperatur, bei welcher derselbe zuerst freien Sauerstoff aufnimmt, einerlei ob er dabei nur oxydirt oder zugleich gespalten wird, so lässt sich nach vorliegenden Beobachtungen [1]) von einem einzigen Verbrennungspunkt einer jeden Gasart nicht sprechen, wie bei festen Körpern oder Flüssigkeiten. Unabhängig ist derselbe aber von der Bereitungsweise der Gasarten, wenn dieselben nur vollständig rein sind, und bei vielen Gasarten, z. B. beim Wasserstoffe davon, ob er bei Zutritt von Licht nach Wochen oder sogleich benutzt wird. Abhängig ist er: 1) von der Form der Gefässe, in denen die Verbrennung vor sich geht; 2) von dem Material der Wandungen derselben; 3) von der Menge des beigemischten Sauerstoffs; 4) von der Art und der Menge der etwa beigemischten Gasarten; 5) von dem Drucke.

Die Entzündung der Gase [2]) ist abhängig von dem Druck, der Länge der Gassäule, dem Röhrendurchmesser und der Zusammensetzung der Mischung. Schlug in einem 50 bis 80 cm langen Eudiometer ein einziger Funken durch eine Mischung von ungefähr 9 Vol. Sauerstoff

[1]) A. Mitscherlich, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874, 1533; Zeitschr. anal. Chem. 1877, 67; Chem. Centr. 1878, 828; Jahresber. für Chemie f. 1874, 59; f. 1877, 1032; f. 1878, 115. Der Verbrennungspunkt lässt sich feststellen entweder durch die mittels Auge und Ohr wahrnehmbaren Entzündungen, oder durch das Zurücktreten von Flüssigkeit in einem geeignet angebrachten Rohre, oder durch das Auftreten eines Verbrennungsproductes.

[2]) P. Schützenberger, Compt. rend. **86**, 598; Jahresber. für Chemie f. 1878, 43.

und 1 Vol. Wasserstoff, so entsprach jedem Druck eine Maximallänge der entzündbaren Gassäule, welche mit dem Druck bis zu einer gewissen Grenze wuchs und von dieser ab mit zunehmendem Druck wieder abnahm (vgl. auch S. 68). Der Einfluss der Röhren macht sich durch jähe Sprünge bemerkbar. Für Röhren von einem Durchmesser von 0,3 cm bis 1,1 cm ist die Aenderung stetig, geht man von da zu einem Durchmesser von 1,3 cm über, so erfolgt ein Rücksprung zum anfänglichen Werth. Verschiedene Zusammensetzung der Mischung bewirkt ebenfalls sprungweise Aenderungen. Bei Gassäulenlängen, welche der Grenze nahe stehen, hört die Fortpflanzuug häufig in der Hälfte oder im Viertel der Funkenbahn auf, oder sie vollzieht sich auch in zwei oder drei auf einander folgenden Zeiträumen.

Die Entzündungstemperatur einer Mischung von Sauerstoff und Schwefelkohlenstoffdampf[1]) liegt bei 228°, der Schmelztemperatur des Zinns. Demgemäss wird ein in einem Blechcylinder enthaltenes Gemisch von Sauerstoff und Schwefelkohlenstoff durch Eingiessen von geschmolzenem Zinn zur Explosion gebracht.

XXX. Energievorräthe für Arbeitsleistungen.

In den Körpern, welche fähig sind, durch chemische Umwandlung Wärme zu entbinden, liegt ein Wärme- und somit auch Arbeitsvorrath aufgespeichert, da ein Theil der Wärme sich in Arbeit verwandeln lässt. Vorzüglich geeignet zur Erzeugung von Wärme und Arbeit ist die chemische Energie, welche brennbare Körper und Sauerstoff darbieten. Bekanntlich heizt man allgemein mit solchen Stoffen und führt in grossartigem Maassstabe die durch ihre Verbindung mit dem Sauerstoff der Luft erzeugte Wärme in Arbeit über vermittels eigens dazu construirter Maschinen, der Dampfmaschinen und calorischen Maschinen. Als Brennstoff nimmt die Steinkohle den ersten Rang ein, und es bedarf keines näheren Hinweises, wie reichliches Vorkommen und leichte Beschaffung dieses Brennmaterials eine unumgängliche Bedingung für den Aufschwung der Industrie eines Landes bilden.

Die von dem Thierorganismus, der ältesten benutzten Arbeitsmaschine, erzeugte Wärme und geleistete Arbeit haben keine andere Quelle, als die chemische Energie, welche die Nahrungsmittel, insbesondere die verbrennlichen Körper und der Sauerstoff bieten. Für die Oxydation innerhalb des Thierkörpers durch den vermittels der Lunge

[1]) Böttger, Beibl. Ann. Phys. 1880, 4, 29; Jahresber. für Chemie f. 1880, 138.

in das Blut aufgenommenen Sauerstoff sind jedoch nur solche verbrennlichen Körper tauglich, welche der Thierorganismus in Bestandtheile des Blutes umzuformen vermag. Die Steinkohle und alle die anderen für die Industrie so brauchbaren Körper bleiben in Folge ihrer Unverdaulichkeit als Wärme- und Arbeitsquellen für den Thierorganismus ausgeschlossen, welcher hauptsächlich auf die eiweissartigen Stoffe und deren nähere Abkömmlinge, auf die sogenannten Kohlehydrate wie Stärkemehl und Zucker und auf die Fette angewiesen ist.

Es ist früher [1]) die Ansicht aufgestellt worden, dass nur die stickstoffhaltigen Körper die Arbeitsvorräthe des Thierorganismus enthalten, dagegen die stickstofffreien, wie Stärkemehl, Zucker, Fette, nur als Wärmeerzeuger dienen könnten. Von dem bisher eingenommenen Standpunkt der mechanischen Wärmetheorie aus ist aber kein Grund einzusehen, warum der in stickstofffreien Körpern gelegene Wärmevorrath nicht ebensowohl auch für den Thierorganismus einen Arbeitsvorrath abgeben können soll. Ferner ist auch durch mannigfache Versuche [2]) erwiesen, dass der Umsatz an stickstoffhaltigen Körpern in vielen Fällen nicht ausgereicht hat und nicht ausreicht, um die vom Thierorganismus geleistete Arbeit zu liefern. Auch aus mehr physiologischen Gründen [3]) muss man schliessen, dass der aus Eiweissstoffen gebildete Muskel in erster Linie das Werkzeug und nicht den Stoff für Arbeitserzeugung darbietet.

Wenn man also nach den jetzt vorliegenden Thatsachen den stickstoffhaltigen Nahrungsmitteln, den Eiweissstoffen, das Vorrecht absprechen muss, allein als Arbeitsquellen gelten zu dürfen, so bleiben jedoch denselben im Thierorganismus immer noch Verrichtungen, bezüglich deren sie durch stickstofffreie Nahrungsmittel nicht ersetzbar sind: nämlich die Muskelbildung und die Sauerstoffzufuhr. Auch das Werkzeug für die Arbeit, der Muskel, nutzt sich ab, und, wie es scheint, bei bedeutender Anstrengung nicht [4]) merklich mehr als bei verhältnissmässiger Ruhe, und muss fortwährend neu gebildet werden; zudem wird unter sonst vergleichbaren Verhältnissen die Arbeitsfähigkeit auch mit dem Querschnitt

[1]) Von Liebig, in dem 26. bis 32. der chemischen Briefe; vgl. 4. Auflage 1859, Bd. 2, S. 1 bis 196.

[2]) Vgl. z. B. die Beobachtungen, welche A. Fick und J. Wislicenus (Jahresber. für Chemie f. 1866, 729; Chem. Centralbl. 1867, 770 aus der Vierteljahrsschrift der Züricher naturforsch. Gesellsch. Bd. 10, 1866), bei der Besteigung des nahe 2000 Meter über dem Brienzer See gelegenen Faulhorns an sich selbst angestellt haben, für deren genaue Berechnung die von Frankland (Jahresber. für Chemie f. 1866, 732; Chem. Centralbl. 1867, 787) erforschten Verbrennungswärmen der Muskelsubstanz, des Harnstoffs und der Nahrungsmittel heranzuziehen sind. Ferner siehe z. B. auch die von John Douglas (Phil. Mag. 1867) über die Ernährung von Strafgefangenen in Madras gemachten Beobachtungen.

[3]) Siehe J. R. Mayer, die Mechanik der Wärme 1867, 73.

[4]) Vgl. Voit und Pettenkofer, und Voit, Jahresber. für Chemie f. 1866, 725; Ann. d. Chem. u. Pharm. 141, 313; Chem. Centralbl. 1867, 166.

des Muskels zusammenhängen. Ausser der Gegenwart der zur Arbeit umzusetzenden Nahrungsmittel ist auch die Zuführung der zum Verbrennen erforderlichen Sauerstoffmenge nothwendig, ebenso wie es für die Heizung nicht ausreicht, den Ofen mit Brennmaterial anzufüllen, sondern auch der Zutritt der zum Verbrennen nöthigen Sauerstoffmenge ermöglicht sein muss. Nun sind aber die aus Eiweiss bestehenden Blutkörperchen die Träger des Sauerstoffs. Dieselben sind wie die übrige Masse des Blutes in fortwährender Bewegung und umfliessen mit dem Blute in zahllosen sich verzweigenden Capillargefässen die Muskelsubstanz. Es wird so durch die Blutbewegung dem arbeitenden Muskel fortwährend die in Arbeit umzusetzende, zu oxydirende Nahrung und der oxydirende Sauerstoff zugeführt. Die Arbeitsfähigkeit muss also wiederum unter sonst gleichen Verhältnissen um so grösser sein, je mehr Sauerstoff in gegebener Zeit zugeführt werden kann, d. h. je grösser die Zahl der Blutkörperchen und damit der Eiweissgehalt des Blutes ist. Es stehen hiermit Beobachtungen [1]) im Einklang, welche auf eine durch Eiweissnahrung begünstigte Aufspeicherung eines Sauerstoffvorrathes während des Schlafes und der Ruhe hinweisen und lehren, dass dann bei starker Arbeit mehr Sauerstoff in Form von Kohlensäure abgegeben als in der Luft eingeathmet wird. Erschöpfung muss eintreten, wenn bei fortgesetztem Verbrauche kein angemessener Wiederersatz stattfindet, sei es der verbrennlichen Stoffe, sei es des Sauerstoffs allein, oder beider zugleich: „Das Blut, eine langsam brennende Flüssigkeit, ist das Oel in der Flamme des Lebens [2])."

Durch diese fortwährende Verbrennung der Blutbestandtheile wird weitaus der grösste Theil des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs der Nahrungsmittel als Kohlensäure und als Wasser ausgeschieden. Der Stickstoff der Eiweisskörper tritt vorwiegend in der Form von Harnstoff aus, einer mit Wasser in Kohlensäure und Ammoniak umsetzbaren Verbindung, deren Energieinhalt weit unter demjenigen der Eiweissmenge steht, welche denselben Stickstoff enthielt. Es liefert nämlich das Eiweiss beim Durchgang durch den Organismus etwa $^1/_3$ seines Gewichts an Harnstoff. Nun entwickelt aber [3]) ein Gramm gereinigtes, bei 100° getrocknetes Eiweiss bei der Verbrennung 4998 Wärmeeinheiten, $^1/_3$ Gramm Harnstoff 735 Wärmeeinheiten. Bei der Oxydation im Thierkörper liefert demnach ein Gramm Eiweiss 4998 — 735 = 4263 Wärmeeinheiten, also 85 Proc. derjenigen Wärme, welche es bei vollständiger Verbrennung ausgiebt.

[1]) Von Pettenkofer und Voit, Jahresber. für Chemie f. 1866, 726; Ann. d. Chem. u. Pharm. **141**, 314, 320; Chem. Centralbl. 1867, 167 u. 171. An den angeführten Orten ist auch auf einschlagende Versuche Henneberg's Bezug genommen.

[2]) J. R. Mayer, 1845; vgl. dessen Mechanik der Wärme, 1867, 130 bis 132.

[3]) Nach Frankland, Jahresber. für Chemie f. 1866, 733.

Nachstehende Tabelle enthält die Wärmemengen, welche bei der Verbrennung einiger Nahrungsmittel entwickelt werden. Für ihre Ermittelung wurde die Oxydation durch chlorsaures Kali bewerkstelligt[1]).

Verbrennungswärme von Nahrungsmitteln.

1 Gramm der nicht getrockneten Substanz.	Wassergehalt in Proc.	Verbrennungswärme
Chester-Käse	24	4647
Kartoffeln	73	1013
Aepfel	82	660
Hafermehl	—	4004
Weizenmehl (Flour)	—	3941
Erbsenmehl	—	3936
Reismehl	—	3813
Arrowroot (vgl. S. 416 bei Stärke)	—	3912
Brotkrume	44	2231
Brotkruste	—	4459
Mageres Ochsenfleisch	70,5	1567
Kalbfleisch	70,9	1314
Magerer Schinken, gekocht	54,4	1980
Eiereiweiss	86,3	671
Eidotter	47	3423
Milch	87	662
Rüben (Carrots)	86	527
Kohl (Cabbage)	88,5	434
Ochsentalg	—	9069
Butter	—	7264
Leberthran	—	9107
Zucker in Broden	—	3348

Die stickstoffhaltigen Nahrungsmittel liefern bei der Oxydation im Thierorganismus ihren Stickstoff in der Form von Harnstoff, Harnsäure,

[1]) Frankland, Jahresber. für Chemie f. 1866, 734; Chem. Centralbl. 1867, 790. Das Verfahren der Oxydation mittels Kaliumchlorat ist unterdess nach S. 226 vervollkommnet worden und hat auch die auf S. 416 u. 417 verzeichneten Verbrennungswärmen geliefert.

Hippursäure. Zur Bestimmung ihres Wärmewerths für den Organismus ist deshalb die Verbrennungswärme der aus ihnen hervorgehenden Mengen dieser stickstoffhaltigen Umsetzungsproducte in Abzug zu bringen, wie dies vorhin an dem Beispiel des Eiweisses gezeigt wurde. Die Menge des stickstoffhaltigen Umsetzungsproductes, welche ein Gramm des stickstoffhaltigen Nahrungsmittels liefert, wird leicht erhalten, wenn man aus der bekannten Zusammensetzung beider Verbindungen die Gewichtsmengen von beiden berechnet, welche dieselbe absolute Menge Stickstoff enthalten. Die Verbrennungswärmen der erwähnten Umsetzungsproducte der stickstoffhaltigen Nahrungsmittel sind folgende[1]):

1 Gramm der bei 100^0 getrockneten Substanz	Verbrennungswärme
Harnstoff	2206
Harnsäure	2615
Hippursäure	5383

Der Arbeitswerth der Nahrungsmittel würde sich aus ihrem Wärmewerth durch Division mit der Zahl 425, welche den Arbeitswerth der Wärmeeinheit in Meterkilogrammen ausdrückt (vgl. S. 27), ableiten, wenn die ganze Wärme in Arbeit verwandelt werden könnte. Dies ist nun überhaupt nicht der Fall. Der Bruchtheil der durch den Verbrennungsprocess erzeugten wirklichen Energie, welcher von dem Organismus auf mechanische Leistungen verwendet werden kann, soll[2]) im günstigsten Falle die Hälfte betragen.

Indem der Thierorganismus die chemische Energie, welche in den Nahrungsmitteln und dem Sauerstoff der Luft gelegen ist, für Wärmeerzeugung und Arbeitsleistung ausnutzt, liefert er Kohlensäure, Wasser und dem Ammoniak nahestehende Verbindungen, also Umsetzungsproducte von einfacher Zusammensetzung, welche den Verrichtungen des Thierkörpers nicht weiter dienen können.

Es besitzt nun der Pflanzenorganismus die Fähigkeit, aus diesen chemischen Verbindungen niederer Ordnung unter dem Einflusse der Sonnenwärme und des Sonnenlichtes umgekehrt wieder Körper von verwickelterer Zusammensetzung, wie Stärkemehl, Zucker, Fett und Eiweissstoffe, unter Ausscheidung von Sauerstoff aufzubauen, d. h. Wärme in chemische Energie zu verwandeln. Demgemäss lebt jedes Thier in

[1]) Frankland, Jahresber. für Chemie f. 1866, 733; Chem. Centralbl. 1867, 789.

[2]) Nach Heidenhain gemäss einer Angabe im Jahresber. für Chemie f. 1866, 731 und im Chem. Centralbl. 1867, 773.

letzter Linie von Pflanzenstoffen, und wenn der Mensch ein Stück Ochsenfleisch dem Gemüse vorzieht oder zu demselben geniesst, so besorgt für ihn der Ochse einen Theil des Verdauungsgeschäftes, indem dieser aus seiner Pflanzennahrung die unverdaulichen Stoffe ausscheidet und das Brauchbare in Gestalt von Fleisch ablagert, so weit er es nicht selbst für Lebensverrichtungen und äussere Arbeit umgesetzt hat. Die Pflanze häuft also beim Aufbau organischer Verbindungen in diesen einen Wärmevorrath an, indem sie zugleich den zum Verbrennen derselben nöthigen Sauerstoff liefert, während der Thierorganismus der Pflanze die durch Sauerstoff verbrannten und also ihres Wärmevorraths beraubten Stoffe zurückgiebt. Die Pflanze speichert Sonnenwärme und Sonnenlicht auf, das Thier verbraucht dieselben theils zur Ausstrahlung an die kältere Umgebung, theils zu Arbeitsleistungen, welche zum Theil in den mehr willkürlichen Bewegungen des Körpers und deren Uebertragung auf ausserhalb des Organismus liegende Gegenstände, zum Theil in den ohne bestimmten Vorsatz unaufhörlich stattfindenden Verrichtungen, wie in dem Kreislauf des Blutes und in der Respiration zur Wahrnehmung gelangen.

In Uebereinstimmung mit der Aequivalenz von Wärme und Arbeit zeigt sich die Leistungsfähigkeit des Thierorganismus bis zu einem gewissen Grade von der Ernährung abhängig, und schränken die Leistungen in der Form von Arbeit anderweitige stoffliche Leistungen ein. Ein schlecht genährtes Zug- oder Lastthier vermag nur verhältnissmässig wenig zu leisten; eine Kuh, welche den Pflug oder Wagen ziehen muss, giebt weniger Milch, als wenn sie nur ihre täglichen Spaziergänge an die Tränke zu machen hat.

Wenn bezüglich der einzelnen Vorgänge im Thierorganismus noch Vieles zu erforschen bleibt, so wird doch heutigen Tages wohl kein Naturforscher mehr dem Thierorganismus die Fähigkeit zuschreiben, Arbeit zu erschaffen. Hat doch gerade die Beobachtung von Vorgängen[1]) im Thierorganismus J. R. Mayer zuerst auf den Gedanken „der Unzerstörlichkeit und Wandelbarkeit der Kräfte“ [2]) geleitet und ihn die Behauptung aufstellen lassen, „dass während des Lebensprocesses nur eine Umwandlung, so wie der Materie, so der Kraft, niemals aber eine Erschaffung der einen oder der anderen vor sich gehe“ [3]).

Die seitherigen hier vorstehend nur theilweise berührten Untersuchungen über die Vorgänge im Thierorganismus bestätigen diese von Mayer (a. a. O.) ausgesprochene und von Liebig[4]) wirksam vertretene Ansicht, wonach die von den Pflanzen gebildeten Nahrungsmittel unter

[1]) Vgl. Mayer's Mechanik der Wärme 1867, S. 95.

[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 1842, **42**, 234; die Mechanik der Wärme, 1867, S. 4, auch S. 20.

[3]) Daselbst S. 57.

[4]) Z. B. in dem 13. chemischen Briefe, 4. Aufl., 1859, Bd. **1**, S. 205 bis 221.

Zutritt von Sauerstoff die Quelle der Wärme und Arbeit des Thierorganismus bilden. Dagegen ist die weitere, von Liebig aufgestellte Behauptung, dass nur die stickstoffhaltigen Nahrungsmittel als Grundlage der Muskelarbeit dienen könnten (vgl. S. 563), nicht mehr haltbar. Es scheint sogar vorwiegend in der Verbrennung stickstofffreier Stoffe die Ursache der Muskelarbeit zu liegen. Doch sind nur die stickstoffhaltigen, die Eiweissstoffe, befähigt, die Bildner der Arbeitswerkzeuge, des Muskelgewebes, und in der Gestalt von Blutkörperchen die Träger und Lieferanten des Sauerstoffs abzugeben.

Wenn auch die in chemischer Energie aufgespeicherten Wärme- und Arbeitsvorräthe für die Erhaltung des Thier- und Menschenlebens, wie für die Industrie von überwiegender Wichtigkeit sind, so bieten sich doch nicht alle Arbeitsvorräthe der Erde in Gestalt der durch chemische Anziehung bedingten Energie. Auch in dem räumlichen Auseinandersein solcher Massen, welche ohne chemische Umsetzung durch ihre alleinige Annäherung lebendige Kraft gewinnen, liegen Wärme und Arbeitsvorräthe. Als Hauptquelle für diese Vorräthe, welche also in der durch Massenanziehung bedingten Energie begründet sind, kann ebenfalls die Sonnenwärme betrachtet werden. Um mit einem der grossartigsten Beispiele zu beginnen, wird in den Aequatorialgegenden von der Oberfläche der Erde Wasser in ungeheuren Mengen verdunstet, bewegt sich mit der durch Erwärmung specifisch leichter gewordenen Luft in höhere Regionen der Atmosphäre und fliesst nach den Polen der Erde hin ab. In Folge der dabei stattfindenden Abkühlung dieser Dampfmassen wird zunächst die Spannkraft der einzelnen Wassertheilchen gegen einander durch Condensation der Dämpfe zu flüssigem Wasser in Wärme umgesetzt. Das verdichtete Wasser fällt dann in der Form von Regen oder Schnee theils direct ins Meer zurück, theils auf die Continente, welche höher liegen als der Meeresspiegel. Die letzteren Wassermassen, der von der Erde auf sie ausgeübten Anziehung folgend, gewinnen auf ihrem Lauf von der Höhe zur Tiefe lebendige Kräfte, die entweder beim Ueberwinden von Reibungswiderständen und beim Herabstürzen in Wärme umgesetzt oder auch theilweise für Leistung von Arbeit ausgenutzt werden, insofern die Bewegung des in Bächen und Flüssen strömenden Wassers auf Räder, Turbinen u. s. w. übertragen und zu Industriezwecken ausgenutzt wird. Auch die Luftströmungen, deren lebendige Kraft zu technischen Zwecken ausgebeutet wird, und welche oft ungeheure und höchst unwillkommene mechanische Effecte haben, sind Erzeugnisse der Sonnenwärme, insofern sie durch Temperaturdifferenzen entstehen, die durch den Wechsel und die Verschiedenheit der Sonnenbestrahlung bedingt sind.

Ausser in der Sonnenwärme liegen auch in der Rotation der Erde, in dem Herabkommen von Gesteinsmassen u. s. w., gewisse der Erde zu gut kommende Wärme- und Arbeitsvorräthe, die theilweise technischen Zwecken dienstbar gemacht werden können, wie z. B. Ebbe und Fluth.

Da nun — einen geringen mit der Zeit sich stetig vermindernden Bruchtheil der Temperatur der Erdoberfläche ausgenommen, welcher von der inneren Erdwärme herrührt — die Gesammtwärme auf der Erdoberfläche stets gleich gross ist, so wird die von der Erde in den Weltraum ausgestrahlte Wärme ihr geradezu von der Sonne wieder ersetzt. Eine nothwendige Bedingung aber für alles Leben und alle Bewegung ist die dabei stattfindende ungleichmässige Vertheilung der zugestrahlten Wärme, die Entstehung von Temperaturdifferenzen, ohne welche weder Wärme in Arbeit verwandelt werden, noch auch Wärme in chemische Energie übergehen kann. Wäre die Erde mit einer für Wärme undurchdringlichen Hülle umgeben, so würden sich die Temperaturen bald ausgleichen und somit bei derselben ihr jetzt zukommenden Gesammtwärme jede Möglichkeit der Erzeugung von Arbeit und der Bildung von Nahrungsmitteln und Brennstoffen durch Pflanzen aufhören; alles Leben würde ersterben.

Was schliesslich die Sonne und ihre Arbeitsvorräthe anlangt, so kann sie dieselben wiederum nur aus der mechanischen Vereinigung und chemischen Umsetzung getrennter Massen schöpfen. Dem entsprechend sind verschiedene Sonnentheorien aufgestellt worden, die sich aber gegenseitig nicht ausschliessen: einerseits die Verdichtungstheorie und die meteorische Theorie, andererseits die Verbrennungstheorie. Bezüglich der Verbrennungstheorie[1]) hat man berechnet, dass die Sonne bei gleicher absoluter Wärmeausstrahlung in allerhöchstens 46 Jahrhunderten gänzlich verzehrt sein würde, wenn ihre Masse aus in Sauerstoff verbrennender Steinkohle bestände. Bezüglich der Verdichtungstheorie[2]) lässt sich berechnen, dass, wenn der Durchmesser der Sonne sich nur um $^1/_{10\,000}$ seiner jetzigen Grösse verringerte, dadurch ihre jetzige Wärmeausgabe für 21 Jahrhunderte gedeckt würde. Eine so geringe Veränderung des Durchmessers würde nur durch die feinsten astronomischen Beobachtungen erkannt werden können. Ein Näherrücken der Sonnentheilchen setzt jedoch eine Temperaturerniedrigung als Ursache voraus. Bezüglich der meteorischen Theorie[3]) zeigt die Rechnung, dass, wenn die Erde auf die Sonne fiele, sie der Wahrnehmung gänzlich entgehen, aber die durch diesen Stoss erzeugte Wärme die Ausstrahlung auf ein Jahrhundert decken würde.

Selbst wenn beide Ursachen für die Wärme- und Arbeitsvorräthe des Sonnensystems und überhaupt des Weltalls bestehen, so muss endlich ein Zeitpunkt eintreten, wo die in dem räumlichen Getrenntsein grösserer Massen und in dem chemischen Geschiedensein verschiedener Körper gelegene Energie erschöpft sein wird, wo sich beide in Wärme-

[1]) Vgl. J. R. Mayer, die Mechanik der Wärme, 1867, 158.

[2]) Vgl. Helmholtz, über die Wechselwirkung der Naturkräfte, ein Vortrag, Königsberg, 1854, S. 40.

[3]) Vgl. J. R. Mayer, die Mechanik der Wärme, 1867, S. 169 bis 174, 187.

bewegung umgesetzt haben. Es kann nun stets und vollständig Arbeit in Wärme, aber Wärme in Arbeit nur zu einem Bruchtheil und nur unter der durch fortwährende Temperaturausgleichungen allmählich schwieriger zu erfüllenden Bedingung übergeführt werden, dass zugleich Wärme von höherer Temperatur in Wärme von niederer Temperatur umgewandelt werden kann. Folglich muss ein Zeitpunkt eintreten, wo sämmtliche Energie der Lage in Energie der Bewegung umgesetzt ist, wo die Summe der Energie zwar noch dieselbe ist wie jetzt, die Bedingungen ihrer Verwerthung zu Arbeitsleistungen aber nicht mehr vorhanden sind. Diesen Zustand der Erstarrung, welchem das Weltall allmählich entgegengeht, hat man passend bezeichnet als den Tod des Weltalls[1]).

XXXI. Schlussbemerkung.

Schon das letztvorstehende Kapitel konnte wegen seines allgemeinen Inhalts, welcher die Energievorräthe für Arbeitsleistungen angeht, fast wörtlich mit dem entsprechenden Abschnitt des 1869 erschienenen „Grundrisses der Thermochemie“ übereinstimmen. Ueberhaupt haben die in der erwähnten Schrift vor 13 Jahren niedergelegten und zum ersten Mal systematisch aufgebauten allgemeineren Ergebnisse keine wesentliche Abänderung erfahren. Der reiche Zuwachs an Beobachtungsmaterial, welcher den Umfang des vorliegenden Buches auf das Mehrfache des früheren Grundrisses anwachsen liess, gereichte zur Bestätigung, Erweiterung und Vertiefung der damaligen Erkenntnisse. Dem entsprechend darf auch fast unverändert hier wieder ihre Stelle finden die damalige allgemeininhaltliche Schlussbemerkung:

Die einzigen bis jetzt unwandelbaren Dinge, welche die Naturwissenschaft kennt, sind die elementaren Atome. Es kann deshalb billigerweise an diese Wissenschaft keine höhere Anforderung gestellt werden, als die Naturerscheinungen auf Eigenschaften dieser allein unwandelbaren Grundlagen zurückzuführen. Die Zumuthung eines jeden weiteren Zurückgehens muss sogar vorläufig abgewiesen werden, weil hierzu zwingende Thatsachen noch fehlen. Von Eigenschaften der elementaren Atome sind nun durch die Chemie erforscht worden das relative Gewicht und die Werthigkeit, d. h. der relative Umfang der chemischen Verwandtschaft (vgl. S. 8 ff.). Auf die Erkenntniss dieser beiden Eigenschaften gründet sich die ganze heutige Systematik der Chemie. Die Erkenntniss

[1]) Vgl. Clausius, Pogg. Ann. 1865, **125**, 400, und „über den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie“, ein Vortrag, 1867, S. 16; Helmholtz, über die Wechselwirkung der Naturkräfte, ein Vortrag, 1854, S. 43.

der Bewegungsverhältnisse der Atome ist durch die Physik angebahnt. Unter Zugrundelegung dieser ist in vorliegender Schrift die chemische Zersetzung gasförmiger Verbindungen durch Hitze ihrer Einfachheit halber, an welche sich grundlegende Betrachtungen von allgemeiner Geltung anknüpfen, mit besonderer Ausführlichkeit behandelt worden. Diese Erörterungen haben ergeben, dass eine folgerichtige Erweiterung und Durchführung der auf dem Boden der mechanischen Wärmetheorie erwachsenen Vorstellungen über die Bewegungen der kleinsten Körpertheilchen für die Chemie auf deductivem Wege zu theoretischen Ergebnissen führt, welche mit der Erfahrung in Einklang stehen. Im Rückblick hierauf, sowie auf die, wenn auch noch unvollständigen, aber seit dem Erscheinen des Grundrisses der Thermochemie weitaus umfassenderen Ergebnisse der weiteren oben besprochenen Versuche darf man gewiss die schon vielfach aufgestellte Behauptung, welche auch bei Ausarbeitung des vorliegenden Buches als Richtschnur diente, für keine blosse Redensart halten: **Die Chemie** in der für sie zu erstrebenden Gestaltung müsse sein **eine Mechanik der Atome.**

BAYERISCHE STAATS-BIBLIOTHEK MUENCHEN

ALPHABETISCHES SACHREGISTER.

A.

Abkühlungswerth: von Kältemischungen 555 bis 558.
Absorptionen: 103.
Acetal: Wärmecapacität 307; Siedepunkt 307.
Acetate: Dissociation von Lösungen 159; Einwirkung auf gelöstes Eisenchlorid 162; Wärmecapacität von Lösungen 301, 302; Lösungswärme 318; Verhalten gegen Wasser 379.
Acetessigester; siehe Aethylacetylacetat.
Aceton, Isopropylaldehyd: specifische Wärme des Gases 78, 82; Gasdichte 82; kritische Temperatur 195; Verdampfungswärme 247; Wärmecapacität 273, 275, 307, 308; Siedepunkt 307, 308; Verbrennungswärme 408; Bildungswärme 408.
Acetylbromid: Umsetzungswärme 494, 495.
Acetylchlorid: Wärmecapacität 307; Siedepunkt 307; Bildungswärme 415, 495; Umsetzungswärme 494, 495.
Acetylen: Verflüssigung 196; Verbrennungswärme 400, 426, 427, 461; Bildungswärme 400, 413, 461; Bildung durch den elektrischen Flammenbogen 530.
Acetyljodid: Umsetzungswärme 494, 495; Bildungswärme 495.
Adular: Wärmecapacität 261.
Aepfel: Verbrennungswärme 565; Wassergehalt 565.
Aequivalent: Begriff 14.
Aethal: siehe Cetylalkohol.
Aethalsäure: siehe Palmitinsäure.
Aethan: Siedepunkt 176; Verflüssigung 196; Verbrennungswärme 400; Bildungswärme 400, 413; Umsetzungswärme 415.
Aether: Diffusion des Gases 64; Verdampfungsgeschwindigkeit in verschiedene Gase 67; specifische Wärme des Gases 78, 82, 85; Gasdichte 82, 156; kritische Temperatur 194, 195, 199; Verdampfungswärme, Siedepunkt 244, 245, 247; Wärmecapacität 274, 275, 277; Mischungswärme mit Alkohol 349, mit Schwefelkohlenstoff 349, mit Chloroform 349; Wärmecapacität der Mischungen mit Alkohol 349, mit Schwefelkohlenstoff 349, mit Chloroform 349; Volum der Mischungen mit Alkohol 349, mit Schwefelkohlenstoff 349, mit Chloroform 349; Bildungswärme 392, 410, 413; Verbrennungswärme 410; Temperaturerniedrigung durch Verdampfung 548, 549.
Aether, intermediäre: Siedepunkt 174, 175.
Aetherschwefelsäure: Neutralisationswärme 370.
Aethylacetat: specifische Wärme des Gases 78, 82; Gasdichte 82; Siedepunkt 174, 244; kritische Temperatur 195; Verdampfungswärme 244, 245, 246; Wärmecapacität 273, 274, 275; Bildungswärme 393.
Aethylacetylacetat: Wärmecapacität 308; Siedepunkt 308; Verbrennungswärme 412.
Aethyläther: siehe Aether.
Aethylalkohol: siehe Alkohol.

Aethylamin: Gasdichte, Molekül 54; Lösungswärme 345; Neutralisationswärme 370; Verbrennungswärme 415; Bildungswärme 415.
Aethylamin, salzsaures: Dampfdichte und Zersetzung 152, 153.
Aethylamyl: Siedepunkt 176.
Aethylbenzoat: Siedepunkt 175, 307; Destillation durch eingeleiteten Wasserdampf 180; Wärmecapacität 307.
Aethylborat: Gasdichte, Molekül 54.
Aethylbromid: specifische Wärme des Gases 78, 82, 85; Gasdichte 82; Siedepunkt 173; Destillation durch eingeleiteten Wasserdampf 180; Verdampfungswärme 250; Wärmecapacität 277; Verbrennungswärme 412; Bildungswärme 412, 413, 414.
Aethylbutyl: Constitution u. Siedepunkt 169; Siedepunkt 176.
Aethylbutyrat: Siedepunkt 174, 175; Verbrennungswärme 410.
Aethylcarbonat: Wärmecapacität 308; Siedepunkt 308.
Aethylchlorid: Reibung des Gases 69; Dichte und specifische Wärme des Gases 82, 85; Siedepunkt 173; kritische Temperatur 194, 195; Verdampfungswärme 246; Wärmecapacität 275; Verbrennungswärme 412; Bildungswärme 412, 413, 414, 415; Umsetzungswärme 415.
Aethylcinnamat: Wärmecapacität 308; Siedepunkt 308.
Aethylcyanid: Dichte und specifische Wärme des Gases 82.
Aethyldichloracetat: Wärmecapacität 307; Siedepunkt 307.
Aethyldichlorpropionat: Wärmecapacität 307; Siedepunkt 307.
Aethylen, ölbildendes Gas: Zusammendrückbarkeit 45; Diffusion 63; Schallgeschwindigkeit 67; Reibung 69; Wärmeleitung 70; Atombewegungswärme 75; specifische Wärme 77, 80, 82; Verhältniss der beiden specifischen Wärmen 79; Dichte 82; Verbrennungswärme 399, 400, 403, 461, 542; Bildungswärme 400, 401, 413, 461; Verbrennungstemperatur 542.
Aethylenbromid: Verdampfungswärme 250; Wärmecapacität 276, 277.
Aethylenbromojodid: Bildungswärme 439.
Aethylenchlorid: Dichte und specifische Wärme des Gases 82; Wärmecapacität 275, 308; Siedepunkt 308.
Aethylenglycol: Verbrennungswärme 406.
Aethylensuperbromide: Bildungswärme 439.
Aethylformiat: kritische Temperatur 195; Verbrennungswärme 410, 411; Bildungswärme 411; Verdampfungswärme, Siedepunkt 244, 250; Wärmecapacität 273, 274, 275; Lösungswärme 348.
Aethylhydrocinnamat: Wärmecapacität 308; Siedepunkt 308.
Aethylidenchlorid: Wärmecapacität 277, 308; Siedepunkt 308; Verbrennungswärme 414; Bildungswärme 414, 415.
Aethyljodid: Siedepunkt 173, 244; Verdampfungswärme 244, 246; Wärmecapacität 275, 277; Bildungswärme 412; Umsetzungswärme 412. 413, 414.
Aethylnitrat: Verbrennungswärme 419; Bildungswärme 433.
Aethyloxalat: Verdampfungswärme, Siedepunkt 244, 308; Wärmecapacität 274, 308.
Aethylpropionat: Siedepunkt 174, 175.
Aethylschwefelsäure: Neutralisationswärme 359, 362, 364.
Aethylsilicat: Gasdichte, Molekül 53; Verdampfungswärme 248; Lösungswärme in Alkohol 350; Bildungswärme 447.
Aethylsulfid: Wärmecapacität 276; Dichte und specifische Wärme des Gases 82, 85.
Aethyltrichloracetat: Wärmecapacität 309; Siedepunkt 309.
Aethylvalerianat: Verbrennungswärme 410.
Aethylvinylcarbinol: Verbrennungswärme 405.
Aggregatzustände: Wesen 31 ff.
Alanin: Neutralisationswärme 364, 372.
Alaune: Wärmecapacität 263; Dissociation von Lösungen 164 bis 166; Lösungswärme 336.
Albit: Wärmecapacität 261.
Aldehyd: Verdampfungswärme 251; Verbrennungswärme 407; Bildungswärme 407; Umsetzungswärme 415.
Aldehyd, Par-: Wärmecapacität 308; Siedepunkt 308.
Alkaliacetate: Verhalten gegen Zinksalze 389.
Alkalisulfhydrat: Dissociation von Lösungen 159.
Alkohol, Aethylalkohol: Diffusion des Gases 64; Verdampfungsgeschwin-

digkeit in verschiedene Gase 67; Dichte und specifische Wärme des Gases 82; Siedepunkt 173, 244, 245, 306; Siedepunkt von Mischungen mit Wasser 186; kritische Temperatur 194, 195, 197; Verdampfungswärme 244, 245, 247, 248; Wärmecapacität 273, 274, 275, 277, 279, 306; Wärmecapacität von Mischungen 279, 281 bis 283, 347; Lösungswärme 347; Mischungswärme mit Schwefelkohlenstoff 349, mit Aether 349, mit Chloroform 349, mit Wasser 349; Wärmecapacität der Mischungen mit Schwefelkohlenstoff 349, mit Aether 349, mit Chloroform 349, mit Wasser 349; Volum der Mischungen mit Schwefelkohlenstoff 349, mit Aether 349, mit Chloroform 349, mit Wasser 349; Verbrennungswärme 404; Bildungswärme 413; Flammentemperatur 547.

Alkoholate: Verhalten gegen Wasser 379.

Alkohole, Lösungswärmen 347 bis 349; Verbrennungswärme 404.

Alkohole, Iso-: Constitution und Siedepunkt 172.

Alkohole, normale: Constitution und Siedepunkt 171, 173.

Alkoholsäuren: Verhalten gegen Alkalilösungen 380.

Allylacetat; Wärmecapacität 308; Siedepunkt 308.

Allylalkohol: Wärmecapacität 308; Siedepunkt 308.

Allylalkohol, primärer: Verbrennungswärme 405.

Allylchlorid: Wärmecapacität 309; Siedepunkt 309.

Allyldimethylcarbinol: Verbrennungswärme 405.

Allyldipropylcarbinol: Verbrennungswärme 405.

Allylen: Verbrennungswärme 400; Bildungswärme 400.

Aluminium: Wärmecapacität und Atomgewicht 96; Verbindungswärmen 464.

Aluminiumbromid: Gasdichte, Molekül 56; Bildungswärme 453, 514; Lösungswärme 453; Verhalten gegen Sauerstoff 515; Umwandlungswärme in Chlorid 522.

Aluminiumchlorid: Gasdichte, Molekül 56; Lösungswärme 316, 451, 464; Bildungswärme 451, 464, 514; Verhalten gegen Sauerstoff 515.

Aluminiumjodid: Gasdichte, Molekül 56; Bildungswärme 455, 514; Lösungswärme 455; Verhalten gegen Sauerstoff 515; Umwandlungswärme in Bromid 522.

Aluminiumoxyd: siehe Thonerde.

Aluminiumsulfat: Wärmecapacität von Lösungen 299; Wärmecapacität der Lösungen mit Kaliumsulfat 303; Lösungswärme 333, 335, 355; in Kalium- und Ammoniumsulfatlösungen 335; Verbindungswärme mit Wasser 333; Contractionswärme beim Lösen 355; Bildungswärme 464, 481.

Aluminiumsulfid: Umsetzungswärme 429.

Amalgame: Bildungswärme 446.

Ameisensäure: Dichte des Gases 156; Erstarrungswärme 241; Verdampfungswärme 250; Wärmecapacität 273, 307; Siedepunkt 307; Siedepunkt und Dissociation einer wässerigen 137; Neutralisationswärme 357, 358, 359, 363; Verbrennungswärme 404; Bildungswärme 501.

Ameisensäureäthyläther: siehe Aethylformiat.

Ameisensäure-Propylester: Dichte des Gases 157.

Amidobenzoësäure: Lösungswärme 344.

Amidobenzoësäure, Meta-: Neutralisationswärme 367.

Amidoessigsäure: Neutralisationswärme 364, 372.

Amidomilchsäure: Neutralisationswärme 372.

Ammoniak: Gasdichte 53, 82; Molekül 53; Diffusion 64; Wärmeleitung 70; Atombewegungswärme 75; specifische Wärme 77, 82, 85; Verhältniss der beiden specifischen Wärmen 79; Dissociationsspannungen von Molekülverbindungen des Ammoniaks 147, 148; Wärmecapacität u. Dichte von Lösungen 291; Lösungswärme 344, 345, 459, 489; Neutralisationswärme 361, 362, 363, 364, 365, 366, 369, 370, 371, 459, 474, 508; Einfluss der Temperatur auf die Neutralisationswärme 375; Einwirkung auf Natriumchlorid 387, auf salzsaures Trimethylamin 388; Verbrennungswärme 398; Bildungswärme 398, 432, 433, 459, 463, 489, 490, 525; Verbindungswärme mit Metallchloriden 436.

Ammoniakalaun: Dissociation von Lösungen 164; Lösungswärme 336.

Ammoniakeisenalaun: Dissociation von Lösungen 161, 164, 166.

Ammoniaksalze: Dissociation von Lösungen 159; Verhalten 389.
Ammonium: Verbindungswärmen 463.
Ammoniumacetat: Dissociation von Lösungen 159.
Ammoniumbenzoat: Lösungswärme 318.
Ammoniumbromid: Dampfdichte und Zersetzung 152, 153; Wärmecapacität und Dichte einer Lösung 293; Lösungswärme 312, 453; Bildungswärme 434, 435, 453, 459, 463.
Ammoniumcarbaminat: Gasdichte 138, 152; Zersetzung 138, 139, 152, 528, 529; Dissociationsspannungen 141 bis 144; Bildungswärme 435.
Ammoniumcarbonat: Abkühlung beim Lösen 550.
Ammoniumcarbonat, saures: Lösungswärme 320.
Ammoniumchlorid: Dampfdichte und Zersetzung 152, 153, 154; Dissociation von Lösungen 159; Wärmecapacität 257; Wärmecapacität und Dichte von Lösungen 292; Wärmecapacität von Lösungen 295, 297, 306; Lösungswärme 312, 319, 324, 452; Verhalten gegen Chlorwasserstoffsäure 381, gegen Natron 387, gegen Trimethylamin 388; Bildungswärme 434, 435, 452, 459, 463; Abkühlung beim Lösen 550, 554; Gefrierpunkt der gesättigten Lösung 554; Zusammensetzung des sogenannten Kryohydrats 551; Verhalten des letzteren 553.
Ammoniumchromalaun: Lösungswärme 336.
Ammoniumcyanid: Dampfdichte und Zersetzung 152, 153; Lösungswärme 319; Bildungswärme 441.
Ammoniumdicarbonat: Dissociationsspannung gesättigter Lösungen 149.
Ammoniumdisulfid: Lösungswärme 322.
Ammoniumeisenalaun: Lösungswärme 336.
Ammoniumformiat: Lösungswärme 318.
Ammoniumhydrosulfid: Lösungswärme 319.
Ammoniumjodid: Dampfdichte u. Zersetzung 152, 153; Wärmecapacität und Dichte einer Lösung 293; Lösungswärme 312, 455; Bildungswärme 434, 435, 455, 459, 463.
Ammoniumkupfersulfat: Lösungswärme 336.
Ammoniumnitrat: Wärmecapacität 264, von Lösungen 292, 306; Dichte von Lösungen 292; Lösungswärme 312, 319, 324, 480; Verhalten gegen Salpetersäure 381; Bildungswärme 433, 435, 459, 480; Umsetzungswärme 435; Abkühlung beim Lösen 550, 554; Gefrierpunkt der gesättigten Lösung 550, 554; Kältemischung mit Natriumphosphat, mit Natriumcarbonat 560.
Ammoniumnitrit: Bildungswärme 435, 459.
Ammoniumoxalat: Dissociation von Lösungen 159; Lösungswärme 320; Bildungswärme 435.
Ammoniumoxydhydrat: siehe Ammoniak.
Ammoniumperchlorat: Lösungswärme 339; Bildungswärme 443; Zersetzungswärme 443.
Ammoniumpikrat: Lösungswärme 318; Umsetzungswärme 419; Bildungswärme 419.
Ammoniumplatinchlorür: Lösungswärme 317, 452; Bildungswärme 452.
Ammoniumsuccinat: Lösungswärme 335.
Ammoniumsulfat: Dissociation von Lösungen 159; Wärmecapacität 262; Dichte von Lösungen 293; Wärmecapacität von Lösungen 293, 299; Lösungswärme 312, 320, 332, 336, 478; Verhalten gegen Schwefelsäure 384; Bildungswärme 459, 478; Abkühlung beim Lösen 550.
Ammoniumsulfhydrat: Dampfdichte und Zersetzung 152, 153, 139; Bildungswärme 435, 458, 459, 463.
Ammoniumsulfid: Dampfdichte u. Zersetzung 152, 139.
Ammoniumsulfide: Bildungswärmen 429, 431.
Ammoniumthiocyanat: Abkühlung beim Lösen 550.
Amylacetat: Verbrennungswärme 410.
Amyläther: Verbrennungswärme 410.
Amylaldehyd, gewöhnlicher: Constitution und Siedepunkt 170.
Amylaldehyd, normaler: Constitution und Siedepunkt 170.
Amylalkohol, nicht normaler primärer, Gährungs-, Isobutylcarbinol: Constitution und Siedepunkt 172, 306; Verdampfungswärme 245, 246; Wärmecapacität 273, 274, 276, 306; Lösungswärme 347; Verbrennungswärme 404, 405.

Amylalkohol, normaler primärer: Constitution und Siedepunkt 171.
Amylalkohol, normaler secundärer, Methylpropylcarbinol: Constitution und Siedepunkt 171.
Amylalkohol, ein secundärer, Methylisopropylcarbinol: Constitution u. Siedepunkt 172.
Amylalkohol, tertiärer, Dimethyläthylcarbinol: Verbrennungswärme 405.
Amylbromid: Verdampfungswärme 250; Wärmecapacität 277; Bildungswärme 414.
Amylchlorid: Verdampfungswärme 250; Wärmecapacität 277; Bildungswärme 414.
Amylen: Verdampfungswärme 250, 400; Wärmecapacität 307; Siedepunkt 307; Verbrennungswärme 399.
Amylen, Par-: Verbrennungswärme 399.
Amyljodid: Verdampfungswärme 250; Wärmecapacität 277; Bildungswärme 414.
Amylvalerianat: Destillation von Gemengen mit Wasser 181; Verbrennungswärme 410.
Amylwasserstoff: Constitution 169; Siedepunkt 169, 176.
Anhydrit: Wärmecapacität 262.
Anilin: Wärmecapacität 307; Siedepunkt 307; Neutralisationswärme 371; Verbrennungswärme 416; Bildungswärme 416.
Anilin, salzsaures: Dampfdichte und Zersetzung 152, 153.
Anisöl: Dichte des Gases 155.
Anthracen: Siedepunkt 189, 190; Verbrennungswärme 417; Bildungswärme 417.
Anthrachinon: Siedepunkt 190; Verbrennungswärme 417; Bildungswärme 417.
Antimon: Atom 54, 94, 98; Wärmecapacität 94, 98; Siedepunkt 189; Wärmecapacität von Legirungen 255; Verbindungswärmen 425.
Antimonchlorid: Dissociation 137; Lösungswärme 316.
Antimonchlorür: Gasdichte, Molekül 54; Lösungswärme 316.
Antimonige Säure: Gasdichte, Molekül 54.
Antimonjodid: Siedepunkt 189.
Antimonoxyd: Wärmecapacität 259.
Antimonsulfid: Wärmecapacität 256; Verhalten gegen Salzsäure 507.
Antimonsulfür: Dissociation bei Gegenwart von Wasser 164.
Aragonit: Wärmecapacität 260.
Arbeit: Begriff, Bemessung 19; Verwandlung in Wärme und umgekehrt 23, 24; Wärmeäquivalent 26; Aequivalenz zwischen Wärme und chemischer Arbeit 202; Einfluss äusserer Arbeit auf die Wärmeentwickelung bei chemischen Vorgängen 207; Arbeitsleistungen von Maschinen 562, des Thierorganismus 562; Arbeitsvorräthe 566 bis 570.
Arrowroot: Verbrennungswärme 565.
Arsen: Gasdichte, Molekül 54; Atomgewicht und Wärmecapacität 94, 97; Siedepunkt 190; Verbindungswärmen 425, 461.
Arsenbromür: Zersetzung durch Sauerstoff 512; Bildungswärme 517; Verhalten gegen Sauerstoff 517; Umwandlungswärme in Chlorür 522.
Arsenchlorür: Gasdichte 54, 82; Molekül 54; specifische Wärme des Gases 82, 85; Verdampfungswärme 246; Lösungswärme 316; Bildungswärme 433, 517; Verhalten gegen Sauerstoff 518.
Arseniate: Wärmecapacität 264; Wärmecapacität von Lösungen 300.
Arsenide: Wärmecapacität 255.
Arsenige Säure: Neutralisationswärme 363; Bildungswärme 449, 462; Lösungswärme 462.
Arsenigsäure-Anhydrid, Arsentrioxyd: Gasdichte, Molekül 54; Ausdehnung des Gases 152; Wärmecapacität 259; Bildungswärme 449, 462, 517; Lösungswärme 462; Umwandlungswärme isomerer Modificationen 486.
Arsenikkies: Wärmecapacität 256.
Arsenjodür: Gasdichte, Molekül 54; Siedepunkt 189; Verhalten gegen Sauerstoff 514, 517; Bildungswärme 517; Umwandlungswärme in Bromür 522.
Arsenmetalle: Wärmecapacität 255, 256.
Arsenoxychlorid: Bildung 518.
Arsenpentoxyd: siehe Arsensäure-Anhydrid.
Arsensäure: Neutralisationswärme 357, 358, 359; Bildungswärme 449, 462, 524; Lösungswärme 462.
Arsensäure-Anhydrid, Arsenpentoxyd: Bildungswärme 449, 462, 517, 524; Lösungswärme 462.
Arsensulfid: Wärmecapacität 256.
Arsensulfür: Dissociation bei Gegenwart von Wasser 164.
Arsentrioxyd: siehe Arsenigsäure-Anhydrid.

Arsenwasserstoff: Gasdichte, Molekül 54; Bildungswärme 433.
Atakamit: Bildungswärme 437.
Atom: Begriff 6; Gasdichte und Nothwendigkeit der Atomtheorie 12 bis 14; Grundlagen der Bestimmung der Atomgewichte 7; Atomgewichte der Elemente 9 bis 12, 52 bis 56; Atomenbewegungswärme der Gase 72, 74, 75; Atomwärme der festen Elemente 93 bis 98; Begriff der Atomverbindungen 100, 101; Atomtemperatur 108; Wärmeentwickelung durch Atomanziehung 214 bis 217.
Ausdehnung: der Gase 36, 40, 48; Unveränderlichkeit des Ausdehnungscoëfficienten von Gasen 151, 152.
Avogadro'sches Gesetz: Anwendung 7; Ableitung 42.

B.

Baryt: Lösungswärme 346; Neutralisationswärme 361 bis 367, 369, 370, 372, 373, 374, 472, 474; Einwirkungswärme von Chlor 444; Bildungswärme 449, 472.
Baryum: Verbrennungswärme 422; Verbindungswärme 472.
Baryumacetat: Wärmecapacität von Lösungen 301.
Baryumäthylsulfat: Lösungswärme 314.
Baryumbromid: Lösungswärme 314, 453, 472, 473; Verbindungswärme mit Wasser 329; Bildungswärme 453, 472.
Baryumcarbonat: Dissociationsspannung 149; Wärmecapacität 260; Bildungswärme 484.
Baryumchlorat: Schmelzpunkt 236; Wärmecapacität 265; Lösungswärme 314; Umsetzungswärme 443, 497.
Baryumchlorid: Siedepunkte der Lösungen 188; Wärmecapacität 257; Dichte einer Lösung 293; Wärmecapacität von Lösungen 293, 297, 302; Lösungswärme 314, 319, 328, 355, 451, 472, 473; Verbindungswärme mit Wasser 329; Contractionswärme 355; Umsetzungswärme 374; Bildungswärme 451, 472; Gefrierpunkt der gesättigten Lösung 554.
Baryumchloridhydrat: Wärmecapacität 257.
Baryumcyanid: Lösungswärme 333; Verbindungswärme mit Wasser 334.
Baryumdithionat: Lösungswärme 314, 483; Bildungswärme 483.
Baryumformiat: Wärmecapacität 265; Lösungswärme 318.
Baryumhyperchlorat: Lösungswärme 339; Umsetzungswärme 443.
Baryumhyperoxyd: Verbindungswärme 446; Bildungswärme 446, 492, 493; Umsetzungswärme 446, 493; Zersetzungswärme 492, 493, 494; Verbindungswärme 493.
Baryumhypochlorit: Umsetzungswärme 444.
Baryumhypophosphit: Lösungswärme 314.
Baryumjodid: Lösungswärme 314, 455; Bildungswärme 455, 472.
Baryumnitrat: Wärmecapacität 264; Dichte einer Lösung 293; Wärmecapacität von Lösungen 293, 298, 302; Lösungswärme 314, 319, 473, 480; Bildungswärme 460, 472, 480, 481.
Baryumnitrit: Lösungswärme 318.
Baryumsulfat: Wärmecapacität 262; Lösungswärme 314, 473, 477; Bildungswärme 472, 477, 481.
Baryumsulfhydrat: Bildungswärme 458.
Baryumsulfid: Lösungswärme 322; in Salzsäure 322; Verhalten gegen Wasser 360; Bildungswärme 458.
Basen: Lösungswärmen und Verdünnungswärmen 344 bis 346; Neutralisationswärme 368 bis 376, 474, 475; Vertheilung zwischen verschiedenen überschüssigen Säuren 384; Einwirkung auf Salze 387.
Benzoate: Lösungswärme 318.
Benzoësäure: Lösungswärme 344; Neutralisationswärme 366, 367; Verbrennungswärme 417; Bildungswärme 417.
Benzol: Diffusion des Gases 64; Wärmecapacität des Gases 78, 80, 82; Gasdichte 82; Destillation durch eingeleiteten Wasserdampf 180; Destillation und Dichte von Mischungen mit Schwefelkohlenstoff 183 bis 185; kritische Temperatur 195, 199; Schmelzwärme 242; Verdampfungswärme 247; Wärmecapacität 273, 276, 280, 307, von Mischungen 279, 282, 283; Siedepunkt 307; Verbrennungswärme 402, 542; Bildungswärme 402; Verbrennungstemperatur 542.
Benzolsulfosäure: Neutralisationswärme 364, 367; Bildungswärme 494.
Benzoylchlorid: Wärmecapacität 309; Siedepunkt 309.

Benzylalkohol: Wärmecapacität 308; Siedepunkt 308.
Berlinerblau: Bildungswärme 441.
Bernsteinsäure: Wärmecapacität 265; Neutralisationswärme 357, 358, 359, 364; Verbrennungswärme 417; Bildungswärme 417.
Beryllium: Wärmecapacität und Atomgewicht 96.
Berylliumoxyd: Neutralisationswärme 369, 475.
Berylliumsulfat: Lösungswärme 316.
Beschleunigung: 17.
Bewegungsgrösse: 19.
Bildungswärmen: Beziehung zur Dissociationsspannung 148; Ableitung aus den Verbrennungswärmen 390 bis 394.
Bitterspath: Wärmecapacität 260.
Blei: Atom 55, 94, 98; Wärmecapacität 94, 98, 268; Siedepunkt 189; Schmelzwärme, Schmelzpunkt 238, von Legirungen 238; Wärmecapacität von Legirungen 255, 266, 267; Verbrennungswärme 422, 424; Verbindungswärme 425, 467; Verhalten gegen Schwefelsäure 481, 482; Verbindungswärme mit Sauerstoff, Chlor, Bromgas, Jodgas 511.
Bleiacetat: Wärmecapacität von Lösungen 301, 302; Lösungswärme 318; Umsetzungswärme 423; Bildungswärme 467.
Bleiarseniat: Wärmecapacität 264.
Bleiborate: Wärmecapacität 261.
Bleibromid: Wärmecapacität 258; Lösungswärme 316, 453, 467; Bildungswärme 453, 467, 476, 523; Umwandlungswärme in Chlorid 522.
Bleicarbonat: Wärmecapacität 261; Bildungswärme 484.
Bleichlorid: Gasdichte, Molekül 55; Siedepunkt 189; Schmelzpunkt 236; Wärmecapacität 257; Lösungswärme 316, 319, 451, 467, 476; Bildungswärme 451, 467, 523; Umsetzungswärme mit Schwefelwasserstoff 505, 506.
Bleidithionat: Lösungswärme 316, 483; Bildungswärme 483.
Bleiformiat: Lösungswärme 318.
Bleiglanz: Wärmecapacität 256.
Bleijodid: Siedepunkt 189; Schmelzpunkt 236; Wärmecapacität 258; Bildungswärme 455, 467, 476, 523; Umwandlungswärme in Bromid 522.
Bleijodid-Jodhydrat: Bildungswärme 436.
Bleimethyl: Gasdichte, Molekül 55.
Bleinitrat: Wärmecapacität 265; Dichte einer Lösung 293; Wärmecapacität von Lösungen 293, 298, 302; Lösungswärme 316, 319, 467, 480; Umsetzungswärme 374, 476; Bildungswärme 433, 460, 467, 480, 481.
Bleioxycyanid: Lösungswärme in verdünnter Salpetersäure 438; Bildungswärme 438.
Bleioxyd: Wärmecapacität 259; Neutralisationswärme 369, 372, 373, 374, 424, 467, 474, 476, 505, 506; Bildungswärme 449, 467.
Bleiphosphat: Wärmecapacität 264.
Bleipyrophosphat: Wärmecapacität 264.
Bleisalze: Verhalten 389.
Bleisulfat: Wärmecapacität 262; Bildungswärme 467, 477, 478, 481, 482.
Bleisulfid: Wärmecapacität 256; Bildungswärme 458, 485.
Bleivanadat: Schmelzpunkt 236.
Bleivitriol: siehe Bleisulfat.
Bor: Atom 54, 94, 96; Wärmecapacität 94, 96, 267.
Borate: Wärmecapacität 261; Verhalten gegen Wasser 379.
Borax: Wärmecapacität 262; siehe auch Natriumborat.
Borbromid: Gasdichte, Molekül 54; Bildungswärme 519; Verhalten gegen Sauerstoff 519; Umwandlungswärme in Chlorid 522.
Borchlorid: Gasdichte, Molekül 54; Verdampfungswärme 249; Bildungswärme 519; Verhalten gegen Sauerstoff 519.
Borfluorid: Gasdichte, Molekül 54; Umsetzungswärme 447.
Borsäure: Wärmecapacität 259; Lösungswärme 331, 355; Verbindungswärme mit Wasser 331; Neutralisationswärme 331, 357 bis 360; Contractionswärme 355; Einwirkung auf Kaliumcyanid 386, auf Kaliumphenat 386; Bildungswärme 519.
Bortriäthyl: Gasdichte, Molekül 54.
Bortrimethyl: Gasdichte, Molekül 54.
Boyle'sches Gesetz: 36, 40.
Brom: Gasdichte 52, 82, 310; Molekül 52; Atom 52, 94, 97; specifische Wärme des Gases 82, 85, 310; Wärmecapacität des festen 94, 97; Verdampfungswärme, Siedepunkt 244, 246; Wärmecapacität 274; Wärmecapacität von Lösungen in Schwefelkohlenstoff 305; Verbindungswärme mit Metallen 425; Einwirkungswärme

auf Kali 445; Lösungswärme 452; Bildungswärme von Verbindungen 452 bis 454; Umsetzungswärme mit Schwefelwasserstoff 504; zersetzende Wirkungen auf Jodide 512, auf Oxyde 512; Substitutionswärme für Jod 521, 522.
Brombenzol: Wärmecapacität 309; Siedepunkt 309.
Bromchlorid: Bildungswärme 439.
Bromessigsäure: Bildungswärme 495.
Bromide: Wärmecapacität 257; Wärmecapacität von Lösungen 297; Lösungswärme 319; Bildungswärme 452 bis 454; Verhalten gegen Chlor 512, gegen Sauerstoff 512.
Bromsäure: Bildungswärme 452; Neutralisationswärme 452.
Bromtoluol, Para-: Schmelzwärme 242.
Bromwasserstoff: Gasdichte, Molekül 52; Siedepunkt und Dissociation eines wässerigen 137; Destillation von wässerigen Lösungen 183; Lösungswärme 312, 337, 344, 452, 453; Verbindungswärme mit Wasser 331; Verdünnungswärme 338; Lösungswärme in Alkohol 339; Molekularvolum des gelösten 338; Bildungswärme 452, 453, 520, 523; Neutralisationswärme 357, 358, 359, 452, 467 bis 470, 473, 476; Verhalten gegen Chlor 520, gegen Sauerstoff 521; Umwandlungswärme in Chlorwasserstoff 522; Zersetzung durch Metalle 523.
Bromwasserstoff-Amylen: Dissociation des Gases 121 bis 123; Zersetzungswärme 218; Zersetzung 528.
Brookit: Wärmecapacität 260.
Brotkrume: Verbrennungswärme 565; Wassergehalt 565.
Brotkruste: Verbrennungswärme 565.
Brucit: Wärmecapacität 259.
Butan: Siedepunkt 176.
Butter: Verbrennungswärme 565.
Buttersäure, normale: Dichte des Gases 155; Siedepunkt 173, 307; Wärmecapacität 273, 307, 308; Neutralisationswärme 363; Verbrennungswärme 404; Bildungswärme 419.
Buttersäure, Iso-: Wärmecapacität 308; Siedepunkt 308; Neutralisationswärme 363.
Butylacetat: Siedepunkt 174, 175.
Butylalkohol, nicht normaler primärer, Iso-, Gährungs-, Isopropylcarbinol: Constitution und Siedepunkt 169; Destillation von Gemengen mit Wasser 181; Lösungswärme 347; Verbrennungswärme 405.
Butylalkohol, normaler primärer, Propylcarbinol: Constitution und Siedepunkt 169, 171, 173, 306; Wärmecapacität 306.
Butylalkohol, normaler secundärer, Methyläthylcarbinol: Constitution und Siedepunkt 169, 171.
Butylalkohol, tertiärer, Trimethylcarbinol: Constitution und Siedepunkt 169; Verbrennungswärme 405.
Butylamyl: Siedepunkt 177.
Butylbenzoat: Siedepunkt 175.
Butylbromid, normales: Siedepunkt 173.
Butylbutyrat: Siedepunkt 174.
Butylchloral: Wärmecapacität 307; Siedepunkt 307.
Butylchloralhydrat: Dissociation 137.
Butylchlorid, normales: Siedepunkt 173.
Butyljodid, normales: Siedepunkt 173.
Butyljodid, Iso-: Destillation von Gemengen mit Wasser 181; Wärmecapacität 307; Siedepunkt 307.
Butylpropionat: Siedepunkt 174, 175.
Butyrate: Verhalten gegen Wasser 379, 380.
Butyrylchlorid, Iso-: Wärmecapacität 308; Siedepunkt 308.
Butyrylchlorid, normales: Wärmecapacität 307; Siedepunkt 307.

C.

Cadmium: Gasdichte, Molekül 53; Atom 53, 94, 98; Wärmecapacität 94, 98; Siedepunkt 189; Schmelzwärme, Schmelzpunkt 238; Wärmecapacität von Legirungen 266, 267; Verbindungswärmen 465; Verbindungswärme mit Sauerstoff, Chlor, Bromgas, Jodgas 511.
Cadmiumbromid: Gasdichte, Molekül 53; Lösungswärme 315, 453; Verbindungswärme mit Wasser 329; Bildungswärme 453, 481; Umwandlungswärme in Chlorid 522.
Cadmiumcarbonat, Bildungswärme 484.
Cadmiumchlorid: Siedepunkt 189; Lösungswärme 315, 322, 451, 465; Verbindungswärme mit Wasser 329; Bildungswärme 451, 466; Umsetzungs-

wärme mit Schwefelwasserstoff 505, 506.
Cadmiumchloridchlorhydrat: Lösungswärme 322; Bildungswärme 436.
Cadmiumcyanid: Lösungswärme in verdünnter Salzsäure 438; Bildungswärme 438.
Cadmiumjodid: Lösungswärme 315, 455; Bildungswärme 455; Verhalten gegen Sauerstoff 513, 514; Umwandlungswärme in Bromid 522.
Cadmiumnitrat: Lösungswärme 315, 480; Bildungswärme 480.
Cadmiumoxycyanid: Lösungswärme in verdünnter Schwefelsäure 438; Bildungswärme 438.
Cadmiumoxycyanidhydrat: Bildung 498.
Cadmiumoxyd: Neutralisationswärme 369, 370, 374, 466, 474, 505, 506; Bildungswärme 449, 466.
Cadmiumsulfat: Lösungswärme 315, 326, 332, 466, 478; Verbindungswärme mit Wasser 329; Umsetzungswärme 374; Bildungswärme 466, 478, 481; Verbindungswärme mit Wasser 479.
Cadmiumsulfid: Bildungswärme 458, 485.
Cäsiumchlorid, Schmelzpunkt 237.
Cagniard de la Tour'scher Zustand: 195.
Calcium: Wärmecapacität und Atomgewicht 96; Verbrennungswärme 422; Verbindungswärmen 472; Verbindungswärme mit Sauerstoff, Chlor, Bromgas, Jodgas 511.
Calciumacetat: Wärmecapacität von Lösungen 301, 302; Lösungswärme 318.
Calciumbromid: Siedepunkt 189; Schmelzpunkt 236; Lösungswärme 314, 453, 472, 473; Verbindungswärme mit Wasser 329, 330; Bildungswärme 453, 472; Umwandlungswärme in Chlorid 522.
Calciumcarbonat: Dissociationsspannungen 147, 150; Energieinhalt verschiedener Modificationen 211; Wärmecapacität 260; Bildungswärme 484; Umwandlungswärme des Kalkspaths in Aragonit 486; Zersetzung 529.
Calciumchlorid: Siedepunkt der Lösungen 188; Schmelzpunkt 236; Schmelzwärme, Schmelzpunkt 241; Wärmecapacität 257, 268; Wärmecapacität und Dichte einer Lösung 293; Wärmecapacität von Lösungen 297, 302; Lösungswärme 314, 328, 355, 437, 451, 472, 473; Verbindungswärme mit Wasser 329, 330; Contractionswärme 355; Umsetzungswärme 374; Bildungswärme 451, 472; Abkühlung beim Lösen 550; Temperaturminima und Abkühlungswerthe der Kältemischungen des krystallisirten Chlorcalciums mit Schnee 557, 558.
Calciumchlorid-Ammoniak: Dissociationsspannungen 147, 148; Bildungswärme 148, 436.
Calciumdicarbonat: Dissociation von Lösungen 159.
Calciumdithionat: Lösungswärme 314; Bildungswärme 483; Lösungswärme 483.
Calciumfluorid: Wärmecapacität 258; Lösungswärme 318.
Calciumjodid: Siedepunkt 189; Lösungswärme 314, 472; Bildungswärme 455, 472; Verhalten gegen Sauerstoff 513; Umwandlungswärme in Bromid 522.
Calciummalat: Wärmecapacität 265.
Calciummetaphosphat: Wärmecapacität 264.
Calciumnitrat: Wärmecapacität von Lösungen 298, 302; Lösungswärme 314, 319, 355, 473, 480; Verbindungswärme mit Wasser 329; Contractionswärme 355; Bildungswärme 433, 460, 472, 480.
Calciumoxychlorid: Bildungswärme 437, 498; Lösungswärme in verdünnter Salzsäure 437.
Calciumsilicat: Wärmecapacität 261.
Calciumsulfat: Wärmecapacität 262, 263; Beschaffenheit in Lösungen 378; Bildungswärme 472, 477; Lösungswärme 473.
Calciumsulfhydrat: Bildungswärme 458.
Calciumsulfid: Lösungswärme 322, in Salzsäure 322; Bildungswärme 429, 458.
Calorie: siehe Wärmeeinheit.
Calorimeter: 225 bis 233.
Calorimeter-Bombe: 226, 232.
Camphor, Japan-: Verdampfung ohne Schmelzung 201.
Capronsäure: Wärmecapacität 307; Siedepunkt 307; Verbrennungswärme 404.
Caprylalkohol: Wärmecapacität 306; Siedepunkt 306, 405; Verbrennungswärme 405.
Caprylen: Wärmecapacität 307; Siedepunkt 307.
Carbaminsaures Ammoniak: siehe Ammoniumcarbaminat.

Carbolsäure: siehe Phenol.
Carbonate: Zersetzung 140; Dissociationsspannungen 147, 149, 150; Wärmecapacität 260; Wärmecapacität von Lösungen 300; Lösungswärme 320; Verhalten gegen Wasser 379; Bildungswärme 484.
Cellulose: Verbrennungswärme 416; Bildungswärme 416; Gährungswärme 418.
Cer: Wärmecapacität und Atomgewicht 98.
Ceriumsulfat: Lösungswärme 316.
Cerotinsäure: Wärmecapacität 265.
Ceroxyd: Neutralisationswärme 475.
Ceten: Verbrennungswärme 399.
Cetylalkohol, Aethal: Verdampfungswärme 245, Wärmecapacität des geschmolzenen 274; Verbrennungswärme 404.
Cetylpalmitinat: Verbrennungswärme 410.
Chemie: verschiedene Ursachen der Wärmeentwickelung bei chemischen Vorgängen 206 bis 222; Abhängigkeit chemischer Vorgänge von den Energieänderungen 490 bis 535; Temperaturänderungen durch chemische Vorgänge 536 bis 560; Chemie als Mechanik der Atome 571.
Chlor: Gasdichte 52, 82, 84, 310; Molekül 52; Atom 52; specifische Wärme 82, 85, 310; Dissociation 121; kritische Temperatur 194; Lösungswärme 345; Verbindungswärme mit Metallen 425; Einwirkungswärme auf Basen 444, 445; Bildungswärme von Verbindungen 450 bis 452; Umsetzungswärme mit Wasser 499, 500, 501; Umwandlungswärme 500, 501; zersetzende Wirkung auf Bromide und Jodide 512, auf Oxyde 512; Substitutionswärme für Brom 521, 522.
Chloral: Dampfspannungen 144; Schmelzpunkt 237; Verdampfungswärme 251; Wärmecapacität 278, 307; Siedepunkt 307; Lösungswärme 348; siehe auch Chloralhydrat.
Chloralalkoholat: Dissociation 137; Bildungswärme 447, 498.
Chloralhydrat: Dissociation des geschmolzenen 134 bis 136; Dissociationsspannungen 144; Erstarren, Schmelzwärme, Umsetzungswärme mit Kalilauge 234; Schmelzwärme 242; Verdampfungswärme 251; Wärmecapacität 268, 278; Lösungswärme 348; Bildungswärme 447; Umsetzungswärme 498.
Chloraniline: Neutralisationswärme 371.
Chlorbenzol: Wärmecapacität 309; Siedepunkt 309.
Chloressigsäure: Bildungswärme 495.
Chlorhydrat: Dissociationsspannungen 144, 145.
Chloride: Wärmecapacität 257; Wärmecapacität von Lösungen 297; Lösungswärme 319; Verhalten gegen Wasser 378; Bildungswärme 451.
Chlorkohlenstoff, CCl_4: Wärmecapacität 275, 276.
Chlorkohlenstoff, anderthalb, C_2Cl_6: Dampfspannung 178; Verdampfung ohne Schmelzung 201; Wärmecapacität 265.
Chloroform: Diffusion des Gases 64; Verdampfungsgeschwindigkeit in verschiedene Gase 67; specifische Wärme des Gases 78, 82, 85; Gasdichte 82; kritische Temperatur 195; Schmelzpunkt 237; Verdampfungswärme 247; Wärmecapacität 275, 280; Wärmecapacität von Mischungen 279, 282, 283; Mischungswärme mit Schwefelkohlenstoff 349, mit Alkohol 349, mit Aether 349; Wärmecapacität der Mischungen mit Schwefelkohlenstoff 349, mit Alkohol 349, mit Aether 349; Volum der Mischungen mit Schwefelkohlenstoff 349, mit Alkohol 349, mit Aether 349.
Chlorplatinwasserstoffsäure: Neutralisationswärme 357, 358, 359.
Chlorsäure: Neutralisationswärme 359, 361, 370, 450, 467; Bildungswärme 443, 450; Umsetzungswärme 443.
Chlorschwefel, Vierfach-: Dissociation 133.
Chlorschwefel, Zweifach-: Dissociation 134.
Chlorwasserstoff: Gasdichte 50, 52, 82, 310; Molekül 50, 52; Atombewegungswärme 75; specifische Wärme 82, 310; Siedepunkt und Dissociation einer wässerigen 137; Ausdehnung 152; Destillation von wässerigen Lösungen 182, 183; Wärmecapacität von Lösungen 287, 288, 290, 297; Dichte von Lösungen 290; Lösungswärme 312, 337, 338, 344, 450; Verbindungswärme mit Wasser 331; Verdünnungswärmen 338, 342; Lösungswärme in Alkohol 339; Molekularvolum des gelösten 338; Neutralisationswärme: 357, 358, 359, 360, 364, 369, 370, 371, 372, 424, 450, 459, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475,

476, 505, 506, 508, 509; Einfluss der Temperatur auf die Neutralisationswärme 375; Einwirkung auf Natriumacetat 385, auf Natriumoxalat 386, auf Natriumglycocollat 387; Bildungswärme 450, 490, 520, 523; Umsetzungswärme mit Sauerstoff 499; Abhängigkeit der chemischen Wirkung von der Verdünnung 502, 506, 507; Zersetzung durch Metalle 523.

Chlorwasserstoff-Amylen: Dissociation des Gases 123.

Chrom: Wärmecapacität und Atomgewicht 96.

Chromalaun: Wärmecapacität 263; Lösungswärme 336.

Chromate: Wärmecapacität 262; Wärmecapacität von Lösungen 300.

Chromchlorid: Wärmecapacität 257.

Chromeisenstein: Wärmecapacität 259.

Chromoxychlorid: Gasdichte, Molekül 56.

Chromoxyd: Wärmecapacität 259; Neutralisationswärme 369, 475.

Chromoxyd, schwefelsaures: Dissociation von Lösungen 164; Contractionswärme und Lösungswärme 355.

Chromsäure: Wärmecapacität von Lösungen 300; Verbindungswärme mit Wasser 342; Neutralisationswärme 357, 358, 359, 362.

Chrysolith: Wärmecapacität 261.

Citronenöl: Verdampfungswärme 246; Verbrennungswärme 399.

Citronensäure: Neutralisationswärme 357, 358, 359, 365; Verbrennungswärme 417; Bildungswärme 417.

Cölestin: Wärmecapacität 263.

Constitution: Beziehung zum Siedepunkt 168 bis 176, zur Verbrennungswärme 405, 406.

Contractionswärme: 353 bis 356.

Cyan: Lösungswärme 345; Verbrennungswärme 397; Bildungswärme 397, 432, 440.

Cyanäther: Wärmecapacität 275.

Cyanchlorid: Verdampfungswärme 249; Bildungswärme 415, 440.

Cyanide: Wärmecapacität 265; Lösungswärme 319; Verhalten gegen Wasser 379; Bildungswärme 441, 442.

Cyanjodid: Bildungswärme 440.

Cyanwasserstoff: Gasdichte, Molekül 54; Mischungswärme mit Wasser 349; Wärmecapacität der Mischungen mit Wasser 349; Volum der Mischungen mit Wasser 349; Neutralisationswärme 357, 358, 359, 360, 363; Einwirkung auf Kaliumcyanid 386, auf Kaliumphenat 386; Bildungswärme 392, 398, 440; Verbrennungswärme 398; Umsetzungswärme 415.

D.

Dämpfe: Diffusion 64; Dichte in der Nähe des Siedepunktes 89; kritische Temperatur gemischter 137; abnorme Dampfdichte 150 bis 158; Dampfspannungen von flüssigen und festen Körpern 177 ff.; Dampfspannungen bei der kritischen Temperatur 194, 195; Dampfspannungen von Flüssigkeiten 191 bis 198; siehe Verdampfen.

Deacon'scher Process: 499.

Destillation: nicht mischbarer Flüssigkeiten 179, 180; von Flüssigkeitsmischungen 181 bis 187.

Dextroseanhydrid: Verbrennungswärme 416; Bildungswärme 416, 417, 418; Gährungswärme 418, 419.

Dextrosehydrat: Verbrennungswärme 416; Bildungswärme 416, 418; Gährungswärme 418.

Diäthylamin: kritische Temperatur 195.

Diallyl: Wärmecapacität 308; Siedepunkt 308; Verbrennungswärme 400; Bildungswärme 400.

Diallylmethylcarbinol: Verbrennungswärme 405.

Diamant: Wärmecapacität 267; Verbrennungswärme 394.

Diamyl: Siedepunkt 177.

Diamylen: Verdampfungswärme 250; Wärmecapacität 277; Bildungswärme 400; Verdampfungswärme 400.

Diazobenzolnitrat: Verbrennungswärme und Bildungswärme 402.

Dibutyl: Siedepunkt 177.

Dicarbonate: Dissociation von Lösungen 149, 159.

Dichlorphenol: Lösungswärme 343; Neutralisationswärme 366.

Dichte: von Gasen 49 bis 56, 63, 64, 77, 82, 87, 89, 114 bis 132, 135 bis 139.

Didym: Wärmecapacität und Atomgewicht 98.

Didymoxyd: Neutralisationswärme 475.

Didymsulfat: Lösungswärme 316.

Diffusion: von Gasen 63 bis 66.

Dissociationspyrometer: 150.

Diisopropyl: Constitution 169; Siedepunkt 169, 177.
Dimethyläthylcarbinol: Constitution und Siedepunkt 172; Verbrennungswärme 405.
Dimethyldiäthylmethan: Siedepunkt 177.
Dinitrobenzol: Bildungswärme 433.
Diopsid: Wärmecapacität 261.
Dioptas: Wärmecapacität 261.
Diphenylendisulfid: Siedepunkt 190.
Dipicolin: Verbrennungswärme 416; Bildungswärme 416.
Dipropargyl: Verbrennungswärme und Bildungswärme des Gases 402.
Disgregation: 209.
Disiliciumhexachlorid: Gasdichte, Molekül 52.
Disiliciumhexäthyl: Gasdichte, Molekül 53.
Dissociation: von Gasen 107 bis 132; von flüssigen und von festen Verbindungen 132 bis 141; Dissociationsspannungen 141 bis 150; Zersetzungsweise dissociationsfähiger Körper 528, 529; Einfluss auf die Verbrennungstemperaturen 538, 539, auf die Verbrennungswärme 539, 540.
Dithionate: Bildungswärme 483; Lösungswärme 483.
Dodekan: Siedepunkt 176.
Doppelsalze: Lösungswärme 335 bis 337, 484; Bildungswärme 484, 485.
Druck: Einfluss auf Dissociation 127 bis 131; kritischer 201.
Dulcit: Lösungswärme 347; Verbrennungswärme 417; Bildungswärme 417.
Dulong-Petit'sches Gesetz: Anwendung 7.
Dyne: Begriff 18.

E.

Eidotter: Verbrennungswärme 565; Wassergehalt 565.
Eis: Verdampfung ohne Schmelzung 201; Schmelzwärme 240; Wärmecapacität 255, 258, 268; Kältemischungen mit Schnee 553 bis 558.
Eiscalorie: 224.
Eiscalorimeter: 229 bis 233.
Eisen: Wärmecapacität und Atomgewicht 96; Schmelzpunkt 236; Verbrennungswärme 422, 424; Umsetzungswärme 423; Verbindungswärmen 425, 426, 466; Verbindungswärme mit Sauerstoff, Chlor, Bromgas, Jodgas 511.
Eisenbromür: Bildungswärme 453.
Eisenchlorid: Gasdichte, Molekül 56; Dissociation von Lösungen 160, 167; Verhalten gegen andere gelöste Salze 162; Lösungswärme 316, 451, 466; Bildungswärme 451, 466, 467.
Eisenchlorür: Lösungswärme 316; Verbindungswärme mit Wasser 329; Lösungswärme 451, 466; Bildungswärme 451, 466, 467; Fällungswärme durch Schwefelammonium 509.
Eisenjodür: Bildungswärme 455.
Eisenoxyd: Magnetismus 160; Wärmecapacität 259; Neutralisationswärme 369, 370, 466, 467, 475; Bildungswärme 449, 466.
Eisenoxydoxydul: Wärmecapacität 259.
Eisenoxyd, salpetersaures: Dissociation von Lösungen 160, 161.
Eisenoxydsalze: Dissociation von Lösungen 159 bis 162, 164; Verhalten gegen andere Salze 389.
Eisenoxyd, schwefelsaures: Dissociation von Lösungen 160, 164; Bildungswärme 467, 481.
Eisenoxyd, weinsaures: Dissociation von Lösungen 161.
Eisenoxydul: Neutralisationswärme 369, 424, 466, 474, 508; Bildungswärme 449, 466.
Eisenoxydul, salpetersaures: Bildungswärme 481.
Eisenoxydul, schwefelsaures: Wärmecapacität 263; Wärmecapacität und Dichte einer Lösung 293; Lösungswärme 316, 332, 466, 478; Bildungswärme 467, 478, 481.
Eisenspath: Wärmecapacität 261.
Eisensulfid: Bildungswärme 485.
Eisensulfide: Wärmecapacität 256.
Eisensulfür: Dissociation bei Gegenwart von Wasser 164; Bildungswärme 458.
Eismaschinen: 549.
Eiweiss: Eier-: Verbrennungswärme 565; Wassergehalt 565.
Elektricität: Chemische Umsetzung durch dieselbe 529, 530; Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft galvanischer Combinationen von der Wärmeentwickelung bei den chemischen Vorgängen 531 bis 535; relative Temperatur des elektrischen Lichtes 547.
Elemente: Begriff, Unwandelbarkeit 3, 4, 13; gesonderte Raumerfüllung in Verbindungen 5; Atomgewichte und Werthigkeit 9 bis 12; Wärmecapacität im festen Zustand 93 bis 99.

Energie: Beständigkeit 3, 16, 22; kinetische und potentielle 16; Bemessung der kinetischen 20, 21, der potentiellen 21; verschiedene Formen 22; chemische 22; Energieinhalt der Gase 71; Energieinhalt der Körper 203 bis 205; Energieunterschiede durch Umwandlungen 205 ff.; Unterschiede bei verschiedener Temperatur 212; Abhängigkeit chemischer Vorgänge von den Energieänderungen 490 bis 535; Quelle der chemischen Energie 527; Aufnahme von Energie unter Abkühlung 530; Umwandlung chemischer Energie in Elektricität 534, 535; Energievorräthe für Arbeitsleistungen 562 bis 570.
Entzündung: Geschwindigkeit 68; von Gasen 561, 562.
Erbsenmehl: Verbrennungswärme 565.
Erde: Wärme- und Arbeitsquellen derselben 567 bis 569.
Erythrodextrin: Verbrennungswärme 416; Bildungswärme 416.
Essigäther: siehe Aethylacetat.
Essigsäure: Dampfdichten 86 bis 88, 155, 158; Constitution des Dampfes 88; Siedepunkt 173, 307; Erstarrungswärme 241; Verdampfungswärme 250; Wärmecapacität 273, 301, 307; Wärmecapacität von Lösungen 284 bis 286, 301; Dichte von Lösungen 284 bis 286; Lösungswärme 318, 342; Neutralisationswärme 357 bis 360, 363, 369, 370, 373, 424, 465, 467, 469, 474; Einwirkung auf Natriumnitrat 385, auf Natriumchlorid 385, auf Natriumsulfat 385, auf Natriumtartrat 385, auf Natriumoxalat 385, auf Natriumcarbonat 386; Verbrennungswärme 404, 410.
Essigsäureäthyläther: siehe Aethylacetat.
Essigsäureanhydrid: Verdampfungswärme 250.
Essigsäuremethyläther: siehe Methylacetat.
Essigsaure Salze: siehe Acetate.
Explosive Verbindungen: Verbrennungswärme 419; Umsetzungswärme 419; Bildungswärme 419.

F.

Ferridcyankalium: Wärmecapacität 265.
Ferrocyankalium: Wärmecapacität 265; Bildungswärme 441.
Ferrocyanwasserstoff: Neutralisationswärme 363; Bildungswärme 442.
Feste Körper: Ausdehnungswärme 35; Molekül 86, 89 bis 93; Temperatur 93; Wärmecapacität 93 bis 99; Dissociation 138 bis 141; Dissociationsspannungen 145 bis 150; Dampfspannung 177 bis 179.
Flammentemperatur, beobachtete: des Bunsen-Brenners 546, 547; der Locatellilampe 547, der Petroleumlampe 547, der Alkohollampe 547; verschiedener Lichtquellen 547; weiter siehe Verbrennungstemperaturen.
Fleisch: Verbrennungswärme 565.
Flüssigkeiten: Molekularbewegung 31 bis 34; Molekül 86, 88, 93; Temperatur 93; Wärmecapacität 99, 268 bis 309; Dissociation 132 bis 138; Dampfspannung 177 bis 179; Destilliren nicht mischbarer 179 bis 181, von mischbaren 181 bis 187; Vergasung durch Gasdruck 199.
Flüssigkeitsmischungen: 104; Wärmecapacität 279 ff., 349; Mischungswärme 349; Volum 349.
Fluorsiliciumwasserstoffsäure: Neutralisationswärme 357 bis 359.
Fluorwasserstoffsäure: Neutralisationswärme 357 bis 359.
Flussspath; Wärmecapacität 258.
Formiate: Lösungswärmen 318.
Furfurol: Wärmecapacität 309; Siedepunkt 309; Verbrennungswärme 409; Bildungswärme 409.

G.

Gallium: Wärmecapacität 97, 253, 268; Atomgewicht 97; Erstarrungswärme 237; Schmelzpunkt 237, 253.
Galvanische Combinationen: chemische Energie und elektromotorische Kraft derselben 531 bis 535.
Gase: Wesen 31, 34, 36; Druck 37; Gesetz von Boyle oder von Mariotte 36, 40; Gesetz von Gay-Lussac 36, 40; Molekularbewegung und Temperatur 40 bis 42; Gesetz von Avogadro 42; Zusammendrückung 43 bis 47; unvollkommene 43, 44, 49; Dichte und Molekül 49 bis 59; mittlerer Weg der Moleküle 62; Anzahl der Zusammenstösse der Moleküle 62; Diffusion 63; Diffusion durch

Flüssigkeiten 66; Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles 67; Verdampfungsgeschwindigkeit von Flüssigkeiten in verschiedene Gase 67; Reibung 69; Wärmeleitung 69; Energieinhalt und specifische Wärme 71 ff., 309, 310; Molekularbewegungswärme 71, 74, 76; Atomenbewegungswärme 72, 74, 76; Zersetzungstemperatur 107 bis 109; Mitteltemperatur, Molekültemperatur, Atomtemperatur 108; Zersetzungsgang 109 bis 113; Berechnung des Dissociationsgrades 113 bis 115; Versuchsergebnisse über Dissociation 115 bis 132; Unveränderlichkeit des Ausdehnungscoëfficienten 151, 152; abnorme Gasdichten 150 bis 158; Verflüssigung permanenter 196; kritische Temperatur von gemengten 197, 198; Wärmecapacität 309, 310; Verbrennungspunkt 561, 562.
Gay-Lussac'sches Gesetz: 36, 40.
Gelbbleierz: Wärmecapacität 262.
Geschwindigkeit: 17.
Gewichtseinheit: 17.
Glaubersalz: siehe Natriumsulfat.
Glycerin: Schmelzwärme 242; Wärmecapacität 278; Lösungswärme 347; Verbrennungswärme 407; Bildungswärme 407.
Glycocoll: Neutralisationswärme 364, 372.
Glycocoll, salzsaures: Verhalten gegen Natron 388.
Glycolchlorhydrin: Bildungswärme 448.
Glycole: Verbrennungswärme 406.
Glycoseanhydrid: Lösungswärme 347.
Gold: Wärmecapacität 98, 254; Atom 98; Schmelzpunkt 235; Verbindungswärmen 473.
Goldbromid: Lösungswärme 316, 453, 473; Bildungswärme 453, 473.
Goldbromidbromhydrat: Bildungswärme 453, 456, 484, 485; Lösungswärme 453, 473, 484.
Goldbromür: Bildungswärme 453, 473.
Goldchlorid: Lösungswärme 316, 452, 473; Verbindungswärme mit Wasser 329; Bildungswärme 452, 473.
Goldchloridchlorhydrat: Lösungswärme 452, 484; Bildungswärme 452, 456, 457, 484, 485.
Goldchlorür: Bildungswärme 452, 473.
Goldjodür: Bildungswärme 455, 473.
Goldoxyd: Neutralisationswärme 369, 473, 475; Bildungswärme 449, 473.
Graphit: Wärmecapacität 267; Verbrennungswärme 394.
Gravitation: 17.
Gummi: Verhalten gegen Alkalilösung 379.
Gyps: siehe Calciumsulfat.

H.

Hafermehl: Verbrennungswärme 565.
Haloïdverbindungen der Alkoholradicale: Siedepunkt 173.
Harnsäure: Verbrennungswärme 565.
Harnstoff: Neutralisationswärme 371; Verbrennungswärme 565.
Hekdekan: Siedepunkt 176.
Henry Dalton'sches Gesetz: 103, 104.
Heptan: Siedepunkt 176; Bildungswärme 401; Verbrennungswärme 401.
Hexahydrotoluol: Verbrennungswärme 401.
Hexane: Constitution u. Siedepunkte 169.
Hexan, normales: Constitution u. Siedepunkt 169, 176, 308; Wärmecapacität 308.
Hexylalkohol, normaler primärer: Constitution und Siedepunkt 171.
Hexylalkohol, normaler secundärer, Methylbutylcarbinol: Constitution und Siedepunkt 171.
Hippursäure: Verbrennungswärme 565.
Holz: Verbrennungswärme 542; Verbrennungstemperatur 542.
Holzfaser: siehe Cellulose.
Holzgeist: siehe Methylalkohol.
Holzkohle: Verbrennungswärme 422; siehe auch Kohle.
Homologie: Siedepunkte homologer Verbindungen 173 bis 177; Wärmecapacität flüssiger homologer Verbindungen 306.
Hydroxylamin: Neutralisationswärme 371.
Hydroxylammoniumchlorid: Lösungswärme 312.
Hyposulfite: Wärmecapacität 263.

I.

Impuls: 18.
Indium: Atom 55, 98; Wärmecapacität 98.

Indiumchlorid: Gasdichte, Molekül 55.
Inulin: Verbrennungswärme 416; Bildungswärme 416; Gährungswärme 418.
Iridium: Wärmecapacität 98, 254; Atomgewicht 98; Schmelzpunkt 235.
Iridiumoxyd: Dissociationsspannung 150.
Isäthionsäure: Neutralisationswärme 364.
Iserin: Wärmecapacität 259.
Isomerie: Wesen 5; physikalische 99; Wärmecapacität flüssiger isomerer Verbindungen 308; Verbrennungswärme isomerer Verbindungen 405, 406; Umwandlungswärme isomerer Modificationen 486.

J.

Jod: Gasdichte 52, 310; Molekül 52; Atom 52, 94, 98; Wärmecapacität 94, 98, 268; Dissociation des Gases 119 bis 121; Verdampfung ohne Schmelzung 201; Schmelzwärme 239; Verdampfungswärme 245, 249; Wärmecapacität des flüssigen 274; Wärmecapacität von Lösungen in Schwefelkohlenstoff 305; Wärmecapacität des Gases 310; Lösungswärme in Schwefelkohlenstoff 350; Verbindungswärme mit Metallen 425, 426; Einwirkungswärme auf Kali 445; Verbindungswärmen 454; Umsetzungswärme mit Schwefelwasserstoff 502, 503; zersetzende Wirkung auf Oxyde 513.
Jodbromid: Bildungswärme 439.
Jodessigsäure: Bildungswärme 495.
Jodide: Wärmecapacität 258; Wärmecapacität von Lösungen 297; Lösungswärme 319; Bildungswärme 455; Verhalten gegen Chlor 512, gegen Brom 512, gegen Sauerstoff 513.
Jodmonochlorid: Schmelzwärme, Umsetzungswärme mit wässeriger schwefliger Säure 239; Bildungswärme 439.
Jodsäure: Verbindungswärme mit Wasser 329; Lösungswärme 339, 454; Verdünnungswärme 339; Neutralisationswärme 361, 454; Bildungswärme 445, 454; Umsetzungswärme 445.
Jodsäureanhydrid: Lösungswärme 339, 454; Bildungswärme 445, 454; Umsetzungswärme 445, 454, 524.
Jodtrichlorid: Bildungswärme 439.
Jodwasserstoff: Gasdichte, Molekül 52; Dissociation 131; Destillation von wässerigen Lösungen 183; Lösungswärme 312, 337, 344, 454, 455; Verbindungswärme mit Wasser 331; Verdünnungswärme 338; Molekularvolum des gelösten 338; Bildungswärme 454, 455, 490, 502, 503, 520, 523; Neutralisationswärme 357, 358, 359, 454, 467 bis 470, 476; reducirende Wirkung 501, 502; Zersetzungswärme 501; Zersetzung durch Schwefel 504; Verhalten gegen Chlor 520, gegen Brom 520, gegen Schwefel 520, gegen Sauerstoff 521; Umwandlungswärme in Bromwasserstoff 522; Zersetzung durch Metalle 523.
Jodwasserstoff-Amylen: Dissociation des Gases 123; Zersetzungswärme 218.

K.

Kälte: Kältemaschinen 549; Kältemischungen 553 bis 560.
Käse, Chester-: Verbrennungswärme 565; Wassergehalt 565.
Kakodyl, Arsendimethyl: Gasdichte, Molekül 54.
Kalbfleisch: Verbrennungswärme 565; Wassergehalt 565.
Kali: Wärmecapacität von Lösungen 288, 291; Dichte derselben 291; Lösungswärme 346; Neutralisationswärme 360 bis 366, 369, 450, 452, 454, 474; Einwirkungswärme von Chlor 444, 445, von Brom 445, von Jod 445; Bildungswärme 449, 463.
Kalialaun: Dissociation des krystallisirten 139; Wärmecapacität 263; Dissociation von Lösungen 164 bis 166; Lösungswärme 336; Abkühlung beim Lösen 550; Kältemischung mit Salzsäure 559; siehe auch Alaune.
Kalieisenalaun: Dissociation von Lösungen 164.
Kalium: Wärmecapacität und Atomgewicht 96; Siedepunkt 189; Verbindungswärmen 425, 463; Verbindungswärme mit Sauerstoff, Chlor, Bromgas, Jodgas 511.
Kaliumacetat: Siedepunkte der Lösungen 188; Wärmecapacität von Lösungen 301; Lösungswärme 318.
Kaliumamalgame: Bildungswärme 446.
Kaliumarseniat: Wärmecapacität 264.

Kaliumbenzoat: Lösungswärme 318.

Kaliumborat: Verhalten gegen Cyanwasserstoffsäure 386.

Kaliumborate: Wärmecapacität 261.

Kaliumbromat: Lösungswärme 313; Bildungswärme 445; Umsetzungswärme 445, 498.

Kaliumbromid: Schmelzpunkt 236; Wärmecapacität 257; Wärmecapacität und Dichte einer Lösung 293; Wärmecapacität von Lösungen 297; Lösungswärme 312, 319, 453; Bildungswärme 453, 463; Umwandlungswärme in Chlorid 522.

Kaliumcarbonat: Schmelzpunkt 236; Wärmecapacität 260; Wärmecapacität von Lösungen 300; Lösungswärme 313, 320, 326, 352; Verbindungswärme mit Wasser 329; Bildungswärme 484.

Kaliumcarbonat, saures: siehe Kaliumdicarbonat.

Kaliumchlorat: Schmelzpunkt 236; Wärmecapacität 265; Lösungswärme 312, 450; Bildungswärme 443, 445, 450, 463, 497, 498; Umsetzungswärme 443, 445, 497, 498; Verhalten des sogenannten Kryohydrats 552, 553.

Kaliumchlorid: Schmelzpunkt 236; Wärmecapacität 257; Wärmecapacität und Dichte von Lösungen 291; Wärmecapacität von Lösungen 295, 297, 302, 306; Wärmecapacität der Lösungen mit Kaliumsulfat, mit Natriumchlorid 303; Lösungswärme 312, 319, 324, 336, 353, 451; Verhalten gegen Chlorwasserstoffsäure 381; Bildungswärme 450, 451, 463; Abkühlung beim Lösen 550, 554; Gefrierpunkt der gesättigten Lösung 554; Zusammensetzung des sogenannten Kryohydrats 551; Verhalten des letzteren 552, 553.

Kaliumchlorochromat: Lösungswärme 321.

Kaliumchromalaun: Wärmecapacität 263; Lösungswärme 336.

Kaliumchromat: Wärmecapacität 262; Wärmecapacität von Lösungen 300; Lösungswärme 321; Gefrierpunkt der gesättigten Lösung 554.

Kaliumcyanat: Lösungswärme 318; Bildungswärme 441.

Kaliumcyanid: Lösungswärme 319; Verhalten gegen Bromsäure 386; Bildungswärme 441.

Kaliumdicarbonat: Dissociationsspannung 149; Lösungswärme 320; Verhalten gegen Schwefelwasserstoffsäure 387.

Kaliumdichromat: Wärmecapacität 262; Lösungswärme 313, 321.

Kaliumdisulfat: Lösungswärme 320; Bildungswärme 383, 384.

Kaliumdithionat: Lösungswärme 313, 483; Bildungswärme 483.

Kaliumeisenalaun: Lösungswärme 336.

Kaliumformiat: Lösungswärme 318.

Kaliumhypochlorit: Umsetzungswärme 444.

Kaliumhyposulfit: Wärmecapacität 263.

Kaliumjodat: Lösungswärme 321; Verdünnungswärme 321; Bildungswärme 445; Umsetzungswärme 445, 498.

Kaliumjodid: Umsetzungswärme mit Silbernitrat 229; Schmelzpunkt 236; Wärmecapacität 258; Wärmecapacität und Dichte einer Lösung 293; Wärmecapacität von Lösungen 297; Lösungswärme 312, 319, 455; Bildungswärme 455, 463; Verhalten gegen Sauerstoff 513; Umwandlungswärme in Bromid 522; Abkühlung beim Lösen 550.

Kaliumkupferchlorid: Lösungswärme 336.

Kaliumkupfersulfat: Lösungswärme 327, 336, 355; Verbindungswärme mit Wasser 329, 330; Contractionswärme 355.

Kaliummagnesiumsulfat: Lösungswärme 327; Verbindungswärme mit Wasser 329, 330.

Kaliummangansulfat: Lösungswärme 327; Verbindungswärme mit Wasser 329, 330.

Kaliumnatriumtartrat: Wärmecapacität 265; Lösungswärme 320.

Kaliumnitrat: Siedepunkte der Lösungen 188; Schmelzpunkt 236, 241; Schmelzwärme 241; Wärmecapacität 264, 268; Wärmecapacität u. Dichte von Lösungen 292; Wärmecapacität von Lösungen 296, 298, 302, 306; Lösungswärme 312, 319, 324, 480; Verhalten gegen Salpetersäure 381; Bildungswärme 433, 460, 480, 481; Verhalten des sogenannten Kryohydrats 552, 553; Abkühlung beim Lösen 550, 554; Gefrierpunkt der gesättigten Lösung 550, 554.

Kaliumnitrit: Lösungswärme 353.

Kaliumoxalat: Wärmecapacität von Lösungen 301; Lösungswärme 320.

Kaliumoxalate: Wärmecapacität 265.

Kaliumpalladiumchlorid: Lösungswärme 317, 452; Bildungswärme 452.
Kaliumpalladiumchlorür: Lösungswärme 317, 452; Bildungswärme 452.
Kaliumhyperchlorat: Wärmecapacität 265; Lösungswärme 321, 339; Bildungswärme 443, 444; Umsetzungswärme 443, 444.
Kaliumhypermanganat: Wärmecapacität 265; Lösungswärme 313, 318, 465; Bildungswärme 465.
Kaliumphenat: Verhalten gegen Cyanwasserstoffsäure 386, gegen Borsäure 386.
Kaliumphosphat: Wärmecapacität 264.
Kaliumpikrat: Lösungswärme 318; Verbrennungswärme 419; Umsetzungswärme 419; Bildungswärme 419.
Kaliumpivalinat: Lösungswärme 318.
Kaliumplatinbromid: Lösungswärme 317, 453; Bildungswärme 453.
Kaliumplatinbromür: Lösungswärme 317, 453; Bildungswärme 453.
Kaliumplatinchlorid: Wärmecapacität 257; Lösungswärme 317, 452; Bildungswärme 452.
Kaliumplatinchlorür: Lösungswärme 317, 452; Bildungswärme 452.
Kaliumpyrophosphat: Wärmecapacität 264.
Kaliumquecksilberbromid: Lösungswärme 315, 453, 464; Bildungswärme 453, 464.
Kaliumquecksilberchlorid: Lösungswärme 315, 452; Bildungswärme 451, 464.
Kaliumquecksilbercyanid: Bildungswärme 441.
Kaliumquecksilberjodid: Lösungswärme 315, 455; Bildungswärme 455, 464.
Kaliumsilbercyanid: Bildungswärme 442.
Kaliumsuccinat: Lösungswärme 335; Verbindungswärme mit Wasser 335; Verhalten gegen Schwefelsäure 387.
Kaliumsulfat: Wärmecapacität 262; Wärmecapacität und Dichte einer Lösung 293; Wärmecapacität von Lösungen 299, 302; Wärmecapacität der Lösungen mit Kaliumchlorid, mit Magnesiumsulfat, mit Aluminiumsulfat 303; Lösungswärme 313, 320, 332, 336, 477; Bildungswärme des festen 376; Beschaffenheit in Lösungen 377; Verhalten gegen Schwefelsäure 382, 383; Bildungswärme 463, 477, 478, 481; Abkühlung beim Lösen 550, 554; Gefrierpunkt der gesättigten Lösung 554; Zusammensetzung des sogenannten Kryohydrats 552; Verhalten des letzteren 552.
Kaliumsulfat, saures: siehe Kaliumdisulfat.
Kaliumsulfhydrat: Lösungswärme 321; Bildungswärme 458, 463.
Kaliumsulfid: Lösungswärme 321; Bildungswärme 458.
Kaliumsulfide: Bildungswärmen 429, 430.
Kaliumsulfocyanat: Lösungswärme 318.
Kaliumtartrat: Lösungswärme 320.
Kaliumtartrat, saures: Wärmecapacität 265.
Kaliumtetrathionat: Lösungswärme 313.
Kaliumthiocyanat: Abkühlung beim Lösen 550.
Kaliumtribromid: Bildungswärme 439.
Kaliumtrijodid: Bildungswärme 439.
Kaliumtrimethylacetat: Lösungswärme 318.
Kaliumtrithionat: Lösungswärme 313.
Kaliumzinkchlorid: Wärmecapacität 257.
Kaliumzinksulfat: Lösungswärme 327; Verbindungswärme mit Wasser 329, 330.
Kaliumzinnchlorid: Wärmecapacität 257; Bildungswärme 452, 461; Lösungswärme 452, 471.
Kaliumzinnchlorür: Lösungswärme 317, 452; Bildungswärme 452.
Kalk: Dissociation des Kalkhydrats in Lösungen 163, 378; Lösungswärme 346; Neutralisationswärme 362, 369, 374, 472, 474; Lösungswärme in verdünnter Salzsäure 437; Bildungswärme 449, 472.
Kalkspath: Dissociationsspannungen 150; Wärmecapacität 260; Umwandlungswärme in Aragonit 486.
Kartoffeln: Verbrennungswärme 565; Wassergehalt 565.
Kieselsäure: Wärmecapacität 260; Neutralisationswärme 357, 358, 359; Bildungswärme 519.
Kieselsäureäther: siehe Aethylsilicat.
Kobalt: Wärmecapacität und Atomgewicht 97; Verbindungswärme 470.
Kobaltarsenid: Wärmecapacität 255.

Kobaltarsenosulfid: Wärmecapacität 256.
Kobaltbromür: Bildungswärme 453.
Kobaltchlorür: Dissociation des Hydrats in Lösungen 162, 167; Lösungswärme 316, 451, 470; Verbindungswärme mit Wasser 329; Beschaffenheit in Lösungen 377; Bildungswärme 451, 470.
Kobaltglanz: Wärmecapacität 256.
Kobaltjodür: Bildungswärme 455.
Kobaltnitrat: Lösungswärme 316, 480; Bildungswärme 480, 481.
Kobaltoxyd: Bildungswärme 449, 470.
Kobaltoxydul: Neutralisationswärme 369, 370, 470, 474, 508; Bildungswärme 449, 470.
Kobaltsulfat: Wärmecapacität 265; Lösungswärme 316, 332, 470, 478; Bildungswärme 470, 478, 481.
Kobaltsulfid: Wärmecapacität 256; Bildungswärme 485.
Kobaltsulfür: Bildungswärme 458.
Kohl: Verbrennungswärme 565; Wassergehalt 565.
Kohle: Wärmecapacität 267, 394; Verbrennungswärme 394, 395, 542; Verbrennungstemperatur 538 bis 542.
Kohlenoxychlorid: Gasdichte, Molekül 52; Umwandlungswärme 432; Bildungswärme 432, 496.
Kohlenoxyd: Zusammendrückbarkeit 45; Gasdichte 52, 82, 310; Molekül 52; Molekulargeschwindigkeit 61; mittlerer Weg und Zusammenstösse der Moleküle 62; Diffusion 63; Schallgeschwindigkeit 67; Reibung 69; Wärmeleitung 70; Atombewegungswärme 75; specifische Wärme 77, 80, 82, 310; Verhältniss der beiden specifischen Wärmen 79; Verbrennungswärme 403, 542; Verbrennungswärme durch Stickoxydul 403; Bildungswärme 403, 461; Verbindungswärme 496; Verbrennungstemperatur 542; für die Platinschmelzung ausnutzbare Verbrennungswärme 543, 544, 545.
Kohlenoxydknallgas: Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung 68.
Kohlenoxysulfid: Bildungswärme 431, 496; Umwandlungswärme 431.
Kohlensäure, Kohlensäureanhydrid, Kohlendioxyd: Gasdichte 52, 82; Molekül 52; Zusammendrükbarkeit 47; Ausdehnung 48, 152; Molekulargeschwindigkeit 61; mittlerer Weg und Zusammenstösse der Moleküle 62; Diffusion 63, 64, 65; Verdampfungsgeschwindigkeit verschiedener Flüssigkeiten in Kohlensäure 67; Schallgeschwindigkeit 67; Wärmeleitung 70; Reibung 69; specifische Wärme 77, 80, 82, 85; Verhältniss der beiden specifischen Wärmen 79; Dichte 82; Dissociation 132; Siedepunkt der festen 190; kritische Temperatur 194, von Mischungen 197, 198; Lösungswärme 345, 461; Neutralisationswärme 357 bis 360, 370, 374; Bildungswärme 461, 496; Umwandlungswärme zu Ameisensäure 501; Temperaturerniedrigung durch Verdampfung 549.
Kohlensaure Salze: siehe Carbonate.
Kohlenstoff: Atom 52, 94, 96; Wärmecapacität 94, 96; Verbindungswärmen 461; Verbrennungstemperatur 538, 542.
Kohlenstoffsulfid: Gasdichte, Molekül 52.
Kohlenstofftetrachlorid: Gasdichte, Molekül 52; Destillation durch eingeleiteten Wasserdampf 180; siehe Chlorkohlenstoff; Destillation von Mischungen mit Methylalkohol 187; Verdampfungswärme 247.
Kohlenwasserstoffe: Diffusion 63; Siedepunkt der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n+2}$ 176; Verdampfungswärme der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$ aus Amylalkohol 245; Wärmecapacität derselben 274; Verbrennungswärme von Kohlenwasserstoffen 399, 400.
Koks: Verbrennungswärme 542; Verbrennungstemperatur 542.
Kraft: 17; Bemessung nach Gravitationsmaass 18; Krafteinheit 18.
Kritischer Druck: 201.
Kritischer Punkt: 194 bis 201.
Kryohydrate: 106, 551 bis 553.
Kryolith: Wärmecapacität 258.
Krystallisation: übersättigter Lösungen 560, 561.
Kupfer: Wärmecapacität und Atomgewicht 97; Schmelzpunkt 235; Verbrennungswärme 422, 424; Umsetzungswärme 423; Verbindungswärmen 425, 469; Verbindungswärme mit Sauerstoff, Chlor, Bromgas, Jodgas 511.
Kupferacetat: Lösungswärme 318.
Kupferbromid: Siedepunkt 189; Schmelzpunkt 236; Lösungswärme 315, 453; Bildungswärme 453, 469; Umwandlungswärme in Chlorid 522.
Kupferbromür: Bildungswärme 453, 469, 523; Umwandlungswärme in Chlorür 522.

Kupferchlorid: Siedepunkt 189; Schmelzpunkt 236; Wärmecapacität von Lösungen 297; Lösungswärme 315, 323, 336, 451, 469, in Salzsäure 323; Verbindungswärme mit Wasser 329; Bildungswärme 436, 451, 469; Umsetzungswärme mit Schwefelwasserstoff 505, 506.

Kupferchlorür: Gasdichte, Molekül 53; Wärmecapacität 257; Lösungswärme in Salzsäure 323; Bildungswärme 436, 451, 469, 523; Umsetzungswärme mit Schwefelwasserstoff 505, 506.

Kupferdithionat: Lösungswärme 315, 483; Bildungswärme 483.

Kupfereisensulfid: Wärmecapacität 256.

Kupferformiat: Lösungswärme 318.

Kupferglanz: Wärmecapacität 256.

Kupferjodid: Siedepunkt 189; Schmelzpunkt 236; Bildungswärme 469.

Kupferjodür: Wärmecapacität 258; Bildungswärme 436, 455, 469, 523; Umwandlungswärme in Bromür 522.

Kupferkaliumsulfat: Bildungswärme 484; Lösungswärme 484.

Kupferkies: Wärmecapacität 256.

Kupfernitrat: Wärmecapacität von Lösungen 298; Lösungswärme 315, 480; Bildungswärme 469, 480, 481.

Kupferoxychlorid: Lösungswärme in Salzsäure 323; Bildungswärme 437.

Kupferoxyd: Wärmecapacität 258; Lösungswärme in Salzsäure 323; Neutralisationswärme 369, 370, 372, 373, 424, 469, 474, 476, 505, 506; Bildungswärme 449, 469.

Kupferoxydul: Wärmecapacität 258; Verbrennungswärme 422; Bildungswärme 449, 469; Neutralisationswärme 469, 476, 505, 506.

Kupfersalze: Verhalten 389.

Kupfersulfat: Dissociationsspannungen des Kupfervitriols 145 bis 147; Wärmecapacität 262, 263; Wärmecapacität und Dichte einer Lösung 293; Wärmecapacität von Lösungen 299, 302; Lösungswärme 315, 326, 332, 336; Verbindungswärme mit Wasser 329, 331, 332, 355, 478, 479; Contractionswärme 355; Umsetzungswärme 423; Bildungswärme 469, 478, 479, 481.

Kupfersulfid: Bildungswärme 485.

Kupfersulfür: Wärmecapacität 256; Bildungswärme 458.

Kupfervitriol: siehe Kupfersulfat.

L.

Lactate: Verhalten gegen Wasser 380.

Lactoseanhydrid: Verbrennungswärme 416; Bildungswärme 416, 418; Gährungswärme 418.

Lävulose: Bildung 417.

Lampen: Flammentemperaturen 546, 547.

Lanthan: Wärmecapacität und Atomgewicht 98.

Lanthanoxyd: Neutralisationswärme 475.

Leberthran: Verbrennungswärme 565.

Legirungen: Wärmecapacität 255, 266.

Leuchtgas: Diffusion 64; Verdampfungsgeschwindigkeit verschiedener Flüssigkeiten in Leuchtgas 67; Verbrennungswärme 542; Verbrennungstemperatur 542; Flammentemperatur 546, 547.

Lichtquellen: relative Temperaturen verschiedener 547.

Lithion: Neutralisationswärme 369, 474; Bildungswärme 449, 462.

Lithium: Wärmecapacität und Atomgewicht 96; Verbindungswärmen 462.

Lithiumbromid: Bildungswärme 453.

Lithiumcarbonat: Schmelzpunkt 236.

Lithiumchlorid: Schmelzpunkt 236; Wärmecapacität 257; Lösungswärme 314, 451, 462; Bildungswärme 451, 462.

Lithiumjodid: Schmelzpunkt 236; Bildungswärme 455.

Lithiumnitrat: Lösungswärme 314, 480; Bildungswärme 460, 480, 481.

Lithiumsulfat: Schmelzpunkt 236; Lösungswärme 314, 477; Verbindungswärme mit Wasser 329; Bildungswärme 462, 477, 481.

Lithiumsulfhydrat: Bildungswärme 458.

Lithiumsulfid: Bildungswärme 458.

Lösungen: von Gasen 103; von Flüssigkeiten 104; fester Körper 105; Dissociation 158 bis 167; Siedepunkt von Salzlösungen 187, 188; Wärmecapacität 305.

Lösungswärme: Bestimmung 311, 312 bis 356.

Luft: specifische Wärme 25, 77, 80; Ausdehnungswärme 26; Zusammendrückbarkeit 45, 47; Ausdehnung

48; Diffusion 63, 64; Verdampfungsgeschwindigkeit verschiedener Flüssigkeiten in Luft 67; Schallgeschwindigkeit 67; Reibung 69; Wärmeleitung 70; Verhältniss der beiden specifischen Wärmen 79; Verflüssigung 196; kritische Temperatur von Mischungen mit derselben 197, 198.
Lutidin: Verbrennungswärme 416; Bildungswärme 416.

M.

Magnesia: Wärmecapacität 258, des Hydrats 259; Neutralisationswärme 369, 370, 472, 474; Bildungswärme 449, 463, 472.
Magnesitspath: Wärmecapacität 261.
Magnesium: Wärmecapacität und Atomgewicht 96; Verbindungswärmen 463, 472; Verbindungswärme mit Sauerstoff, Chlor, Bromgas, Jodgas 511.
Magnesiumacetat: Wärmecapacität von Lösungen 301.
Magnesiumbromid: Bildungswärme 453, 472; Verhalten gegen Sauerstoff 513.
Magnesiumchlorid: Wärmecapacität 257; Wärmecapacität von Lösungen 297, 302; Lösungswärme 315, 328, 451, 472, 473; Verbindungswärme mit Wasser 329, 330; Bildungswärme 451, 463, 472.
Magnesiumchlorid-Ammoniak: Dissociationsspannung und Bildungswärme 148.
Magnesiumdithionat: Lösungswärme 315, 483; Bildungswärme 483.
Magnesiumjodid: Bildungswärme 455, 472; Verhalten gegen Sauerstoff 513.
Magnesiumkaliumsulfat: Bildungswärme 484; Lösungswärme 484.
Magnesiumnitrat: Wärmecapacität von Lösungen 298, 302.
Magnesiumnitrat: Lösungswärme 315, 473, 480; Bildungswärme 480, 481.
Magnesiumsulfat: Wärmecapacität 262, 263; Dichte von Lösungen 293; Wärmecapacität von Lösungen 293, 299, 302; Wärmecapacität der Lösungen mit Kaliumsulfat 303; Lösungswärme 315, 326, 332, 477; Verbindungswärme mit Wasser 329, 331, 332, 479; Bildungswärme 463, 472, 477, 481; Abkühlung beim Lösen 550.
Magnesiumsulfhydrat: Bildungswärme 458.
Magnesiumsulfid: Bildungswärme 429; Umsetzungswärme 429.
Magnetkies: Wärmecapacität 256.
Malonsäure: Verbrennungswärme 417; Bildungswärme 417.
Maltoseanhydrid: Verbrennungswärme 416; Bildungswärme 416, 417; Umsetzungswärme 418; Gährungswärme 418.
Maltosehydrat: Verbrennungswärme 416; Bildungswärme 416; Umsetzungswärme 418; Gährungswärme 418.
Mangan: Wärmecapacität und Atomgewicht 96; Verbindungswärmen 465; Verbindungswärme mit Sauerstoff, Chlor, Bromgas, Jodgas 511.
Manganacetat: Wärmecapacität von Lösungen 301; Lösungswärme 318.
Manganbromür: Bildungswärme 453; Verhalten gegen Sauerstoff 513.
Mangancarbonat: Bildungswärme 484.
Manganchlorür: Wärmecapacität 257; Wärmecapacität von Lösungen 297; Lösungswärme 316, 451, 465; Verbindungswärme mit Wasser 329; Bildungswärme 451, 465.
Mangandithionat: Lösungswärme 316, 483; Bildungswärme 483.
Manganhyperoxyd: Wärmecapacität 259; Bildungswärme 465.
Manganjodür: Bildungswärme 455; Verhalten gegen Sauerstoff 514.
Mangankaliumsulfat: Bildungswärme 484; Lösungswärme 484.
Mangannitrat: Wärmecapacität von Lösungen 298; Bildungswärme 481.
Manganoxyd: Wärmecapacität 258, des Hydrats 259.
Manganoxydul: Neutralisationswärme 369, 372, 373, 374, 465, 474, 508; Bildungswärme 449, 465.
Mangansulfat: Hydrate 106; Wärmecapacität 262; Wärmecapacität von Lösungen 299; Lösungswärme 316, 327, 332, 465, 477; Verbindungswärme mit Wasser 329, 331, 479; Umsetzungswärme 374; Bildungswärme 465, 477, 481.
Mangansulfid: Bildungswärme 458, 485.
Mannit: Wärmecapacität 265; Lösungswärme 347; Verhalten gegen Alkalilösung 379; Verbrennungswärme 417; Bildungswärme 417.

Mariotte'sches Gesetz: 36, 40.
Masse: 17.
Materie: Beständigkeit 3, 4.
Melissylpalmitinat: Wärmecapacität 265.
Menthol: Verbrennungswärme 405.
Mesitylen: Wärmecapacität 307; Siedepunkt 307.
Mesityloxyd: Wärmecapacität 309; Siedepunkt 309.
Metachloranilin: Neutralisationswärme 371.
Metallcarbonate: Zersetzung 140, 141.
Metallchloride: Verbindungswärme mit Ammoniak 436.
Metalle: Schmelzpunkte 235, 236, 238; Verhalten gegen Salpetersäure 481, 482; Einwirkung auf Schwefelwasserstoff 510; Einwirkung auf Wasserstoffsäuren 522, 523.
Metalloxyde: Bildungswärme derselben und ihrer Hydrate 449.
Metallsalzlösungen: Umsetzungswärme mit Schwefelwasserstoff 505 bis 510.
Metamerie: physikalische 99.
Metamylen: Verbrennungswärme 399.
Metaphosphate: Wärmecapacität 264; von Lösungen 300.
Metaphosphorsäure: Neutralisationswärme 357, 358, 359.
Metarabinsäure: Verbrennungswärme 417; Bildungswärme 417; Gährungswärme 418.
Methan, Sumpfgas: Dichte 52, 82; Molekül 52; Zusammendrückbarkeit 45; Atombewegungswärme 75; Wärmecapacität 80, 82, 85; Siedepunkt 176; Bildungswärme 391, 400, 413, 461; Verbrennungswärme 398, 399, 400, 403, 461, 542; Verbrennungstemperatur 540, 541, 542; Umsetzungswärme 415.
Methylacetat: kritische Temperatur 195; Verdampfungswärme, Siedepunkt 244; Wärmecapacität 273; Verbrennungswärme 410.
Methyläther: Lösungswärme 345; Verbrennungswärme 410; Bildungswärme 413.
Methylal, Methylendimethyläther: Wärmecapacität 274, 307; Siedepunkt 307; Lösungswärme 348; Verbrennungswärme 411; Bildungswärme 411.
Methylalkohol: Dichte und specifische Wärme des Gases 82; Siedepunkt von Mischungen mit Wasser 186, mit Kohlenstofftetrachlorid 187; Verdampfungswärme, Siedepunkt 244, 245, 306; Wärmecapacität 273, 274, 306; Wärmecapacität von Mischungen 284, 348; Lösungswärme 347, 348; Verbrennungswärme 404; Bildungswärme 413.
Methylamin: Gasdichte, Molekül 53.
Methylamyl: Siedepunkt 176.
Methylarseniat: Gasdichte, Molekül 54.
Methylbromid: Gasdichte, Molekül 52; Verbrennungswärme 412; Bildungswärme 412, 413, 414.
Methylbutylcarbinol: siehe Hexylalkohole.
Methylbutyrat: Verdampfungswärme 245; Wärmecapacität 273, 274; Verbrennungswärme 410.
Methylchininhydrat: Neutralisationswärme 371.
Methylchlorid: Gasdichte, Molekül 52; Verbrennungswärme 412; Bildungswärme 412, 413, 414, 415; Umsetzungswärme 415; Temperaturerniedrigung durch Verdampfung 549.
Methylenchlorid: Wärmecapacität 277; Verbrennungswärme 414; Bildungswärme 414, 415.
Methylendimethyläther: siehe Methylal.
Methylformiat: Verbrennungswärme 410, 411; Bildungswärme 411; Siedepunkt 244; Verdampfungswärme 244, 250; Wärmecapacität 275; Lösungswärme 348.
Methylhexylketon: Wärmecapacität 307; Siedepunkt 307.
Methylisopropylcarbinol: siehe Hexylalkohole.
Methylisopropylketon: Constitution und Siedepunkt 170.
Methyljodid: Gasdichte, Molekül 52; Verdampfungswärme, Siedepunkt 244; Verbrennungswärme 412; Bildungswärme 412, 413, 414.
Methylphosphin: Gasdichte, Molekül 54.
Methylpropylcarbinol: Constitution und Siedepunkt 171.
Methylpropylketon: Constitution und Siedepunkt 170.
Methylvalerianat: Wärmecapacität 273; Verbrennungswärme 410.
Milch: Verbrennungswärme 565; Wassergehalt 565.
Milchsäure: Neutralisationswärme 364, 380.
Milchzucker: siehe Zucker.

Mischungen: Destillation und Siedepunkt 181 bis 187; Wärmecapacität 281 bis 286.

Molekül: Begriff 6; Molekularbewegung bei Flüssigkeiten 31 bis 34; Gasmolekül 49 bis 59; Molekularbewegungswärme der Gase 58, 71, 74, 76; Molekulargeschwindigkeit bei Gasen 59 bis 61; mittlerer Weg und Anzahl der Zusammenstösse der Gasmoleküle 62; Molekül fester und flüssiger Körper 86; Molekularwärme fester Verbindungen 98; Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen 100, in Gasform 101, nach veränderlichen Verhältnissen 102 bis 107; Molekültemperatur 108; Einfluss des Molekularzustandes auf die Umwandlungswärme 209 bis 214; Wärmeentwickelung durch Aenderung der Molekülzahl 217 bis 221, durch Molekularanziehung 221.

Molybdän: Atom 55, 94, 97; Wärmecapacität 94, 97.

Molybdänpentachlorid: Gasdichte Molekül 55.

Molybdänsäure: Wärmecapacität 260.

Molybdänsulfid: Wärmecapacität 256.

Molybdate: Wärmecapacität 262.

Moment: 19.

Monochloressigsäure: Lösungswärme 343; Neutralisationswärme 364.

Monochlorphenol, Meta-: Lösungswärme 343; Neutralisationswärme 366.

Mononitrophenol, Ortho: Lösungswärme 343; Neutralisationswärme 366.

Mononitrophenol, Para-: Lösungswärme 343; Neutralisationswärme 366.

Musivgold: Wärmecapacität 256.

Myristinsäure: Verbrennungswärme 417; Bildungswärme 417.

N.

Nahrungsmittel: Function im Thierorganismus 562 ff.; Verbrennungswärme 565.

Naphthalin: Dampfspannung 178; Destillation durch eingeleiteten Wasserdampf 180; Verdampfung ohne Schmelzung 201; Wärmecapacität 265; Verbrennungswärme 417; Bildungswärme 417.

Natrium: Wärmecapacität und Atomgewicht 96; Siedepunkt 189; Verbindungswärmen 425, 462; Verbindungswärme mit Sauerstoff, Chlor, Bromgas, Jodgas 511.

Natriumacetat: Dichte von Lösungen 293; Wärmecapacität von Lösungen 293, 301, 302; Lösungswärme 318; Verhalten gegen Salpetersäure 385, gegen Chlorwasserstoffsäure 385, gegen Schwefelsäure 385, gegen Weinsäure 385, gegen Oxalsäure 385, gegen andere Salze 389; Abkühlung beim Lösen 550.

Natriumaluminiumfluorid: Wärmecapacität 258.

Natriumamalgame: Bildungswärme 446.

Natriumammoniumphosphat: Lösungswärme 313.

Natriumarseniat: Wärmecapacität von Lösungen 300.

Natriumbenzoat: Lösungswärme 318.

Natriumborat: Wärmecapacität 261, 262; Contractionswärme und Lösungswärme 355.

Natriumbromat: Schmelzpunkt 237.

Natriumbromid: Schmelzpunkt 236; Wärmecapacität 257; Wärmecapacität von Lösungen 297; Lösungswärme 313, 319, 355, 453; Verbindungswärme mit Wasser 329; Contractionswärme 355; Bildungswärme 453, 462; Umwandlungswärme in Chlorid 522; freiwillige Krystallisation übersättigter Lösungen 561.

Natriumbutyrat: Lösungswärme 334; Verbindungswärme mit Wasser 334.

Natriumcarbonat: Schmelzpunkt 236; Wärmecapacität 260; Dichte von Lösungen 292; Wärmecapacität von Lösungen 292, 300; Lösungswärme 313, 320, 325, 326, 355; Verbindungswärme mit Wasser 329, 330; Contractionswärme 353, 354, 355; Umsetzungswärme 374; Verhalten gegen Salpetersäure 386, gegen Essigsäure 386, gegen Schwefelsäure 386, gegen Weinsäure 386; Einwirkung auf salzsaures Trimethylamin 389; Bildungswärme 446, 484; Einwirkungswärme auf salzsaures Trimethylamin 446; Abkühlung beim Lösen 550, 554; Gefrierpunkt der gesättigten Lösung 550, 554; Zusammensetzung des sogenannten Kryohydrats 552; Kältemischung mit Ammoniumnitrat 560.

Natriumcarbonat, saures: siehe Natriumdicarbonat.

Natriumchlorat: Bildungswärme 443; Umsetzungswärme 443, 497.
Natriumchlorid: Hydrat 106; Siedepunkte der Lösungen 188; Schmelzpunkt 236; Wärmecapacität 257; Dichte von Lösungen 291; Wärmecapacität von Lösungen 291, 295, 297, 302, 306; Wärmecapacität der Lösungen mit Natriumsulfat, mit Kaliumchlorid 303; Lösungswärme 313, 319, 323, 451; Verhalten gegen Chlorwasserstoff 381; Verhalten gegen Essigsäure 385, gegen Ammoniak 387; Bildungswärme 451, 462; Abkühlung beim Lösen 550, 554; Gefrierpunkt der gesättigten Lösung 554; Verhalten des sogenannten Kryohydrats 552, 553.
Natriumchromat: Schmelzwärme 235, 241; Wärmecapacität des geschmolzenen 279; Wärmecapacität von Lösungen 300; Lösungswärme 235, 332; Verbindungswärme mit Wasser 332.
Natriumcyanid: Lösungswärme 333; Verbindungswärme mit Wasser 334; Bildungswärme 441.
Natriumdiacetat: Lösungswärme 334; Bildungswärme 334.
Natriumdicarbonat: Dissociationsspannung 149; Lösungswärme 320; Umwandlungswärme in Monocarbonat 487, 488.
Natriumdithionat: Lösungswärme 313, 483; Verbindungswärme mit Wasser 329; Bildungswärme 483.
Natriumformiat: Lösungswärme 318.
Natriumglycocollat: Verhalten gegen Wasser 379, gegen Chlorwasserstoffsäure 387.
Natriumhydroxyd: siehe Natron.
Natriumperchlorat: Lösungswärme 339; Bildungswärme 443; Umsetzungswärme 443.
Natriumhypochlorit: Bildungswärme 450, 462, 526, 527; Umsetzungswärme 444.
Natriumhyposulfit: Wärmecapacität 263; Lösungswärme 313; Abkühlung beim Lösen 550.
Natriumjodid: Schmelzpunkt 236; Wärmecapacität 258; Wärmecapacität und Dichte einer Lösung 293; Wärmecapacität von Lösungen 293, 296, 297; Lösungswärme 313, 319, 355, 455; Verbindungswärme mit Wasser 329; Contractionswärme 355; Bildungswärme 455, 462; Umwandlungswärme in Bromid 522.
Natriummetaphosphat: Schmelzpunkt 236; Wärmecapacität 264, von Lösungen 300.
Natriumnitrat: Schmelzpunkt 236, 241; Schmelzwärme 241; Wärmecapacität 264, 268; Dichte von Lösungen 292; Wärmecapacität von Lösungen 292, 296, 298, 302, 306; Lösungswärme 313, 319, 324, 353, 480; Verhalten gegen Salpetersäure 381; Verhalten gegen Essigsäure 385; Bildungswärme 433, 460, 480, 481; Abkühlung beim Lösen 550, 554; Gefrierpunkt der gesättigten Lösung 554.
Natriumoxalat: Lösungswärme 320; Verhalten gegen Oxalsäure 384, gegen Essigsäure 385, gegen Salpetersäure 386, gegen Chlorwasserstoffsäure 386.
Natriumoxalat, saures: Lösungswärme 320.
Natriumoxyd: siehe Natron.
Natriumphosphat: Schmelzwärme, Schmelzpunkt 241; Wärmecapacität 264, 268, von Lösungen 300; Lösungswärme 313, 325, 333; Verbindungswärme mit Wasser 329, 330, 333; Abkühlung beim Lösen 550; Gefrierpunkt der gesättigten Lösung 554; Kältemischung mit Salpetersäure oder Salzsäure 559, mit Ammoniumnitrat 560.
Natriumphosphate: Wärmecapacität von Lösungen 300.
Natriumpikrat: Lösungswärme 318, 453.
Natriumplatinbromid: Lösungswärme 317; Verbindungswärme mit Wasser 329; Bildungswärme 453.
Natriumplatinchlorid: Lösungswärme 317, 327, 328, 452; Verbindungswärme mit Wasser 329, 330; Bildungswärme 452.
Natriumpyrophosphat: Wärmecapacität 264, von Lösungen 300; Lösungswärme 313, 325; Verbindungswärme mit Wasser 329, 330.
Natriumsuccinat: Lösungswärme 335; Verbindungswärme mit Wasser 335.
Natriumsulfat: Verhalten des Glaubersalzes in Lösungen 107; Dissociation des Hydrats in Lösungen 163; Schmelzpunkt 236; Wärmecapacität 262; Dichte von Lösungen 292; Wärmecapacität von Lösungen 292, 295, 299, 302; Wärmecapacität der Lösungen mit Natriumchlorid, mit Kaliumchlorid 303; Lösungswärme 313, 320, 325, 332, 352, 355, 477; Verbindungswärme mit Wasser 329, 330, 332; Contractionswärme 355;

Beschaffenheit in Lösungen 377, 378; Verhalten gegen Schwefelsäure 384, gegen Essigsäure 385; Bildungswärme 462, 477, 481; Abkühlung beim Lösen 550; Gefrierpunkt der gesättigten Lösung 554; Zusammensetzung des sogenannten Kryohydrats 552; Kältemischung mit Salzsäure 557, mit Salpetersäure 559; Krystallisationstemperatur übersättigter Lösungen 560.

Natriumsulfat, saures: Lösungswärme 320.

Natriumsulfhydrat: Lösungswärme 321; Bildungswärme 458, 462.

Natriumsulfid: Lösungswärme 321; Verhalten gegen Wasser 360; Bildungswärme 429, 430, 458.

Natriumsulfide: Bildungswärme 429, 430.

Natriumtartrat: Lösungswärme 320; Verhalten gegen Essigsäure 385.

Natriumtartrat, saures: Lösungswärme 320.

Natron: Wärmecapacität von Lösungen 289, 291; Dichte derselben 291; Lösungswärme 346; Verbindungswärme mit Wasser 346; Neutralisationswärme 357, 358, 359, 361 bis 367, 369, 370, 372, 373, 374, 450, 457, 458, 459, 471, 474, 508; Einfluss der Temperatur auf die Neutralisationswärme 375; Einwirkung auf Ammoniumchlorid 387, auf salzsaures Glycocoll 388; Einwirkungswärme von Chlor 444; Bildungswärme 449, 462, 497; Umsetzungswärme 497, mit Chlor 526, 527.

Neumann'sche Regel: Anwendung 7.

Neutralisationswärme: von Säuren 356 bis 367, 376; von Basen 368 bis 374, 376, 474, 475; Einfluss der Temperatur 375.

Nickel: Wärmecapacität und Atomgewicht 97; Schmelzpunkt 236; Verbindungswärmen 471.

Nickelacetat: Wärmecapacität von Lösungen 301.

Nickelbromür: Bildungswärme 453.

Nickelchlorid: Lösungswärme 317.

Nickelchlorür: Wärmecapacität von Lösungen 297; Lösungswärme 317, 451, 471; Verbindungswärme mit Wasser 329; Bildungswärme 451, 471.

Nickeldithionat: Löungswärme 317, 483; Bildungswärme 483.

Nickeljodür; Bildungswärme 455.

Nickelnitrat: Wärmecapacität von Lösungen 298; Lösungswärme 317, 480; Bildungswärme 480, 481.

Nickeloxyd: Wärmecapacität 258; Bildungswärme 449, 471.

Nickeloxydul: Neutralisationswärme 369, 372, 373, 471, 474, 508; Bildungswärme 449, 471.

Nickelsulfat: Wärmecapacität 263; Wärmecapacität von Lösungen 299; Lösungswärme 332, 471, 478; Bildungswärme 471, 478, 481.

Nickelsulfid: Wärmecapacität 256; Bildungswärme 485.

Nickelsulfür: Bildungswärme 458.

Niob: Atom 56.

Niobacichlorid: Gasdichte, Molekül 56.

Niobchlorid: Gasdichte, Molekül 56.

Nitrate: Dissociation von Lösungen 159; Wärmecapacität 264; Wärmecapacität von Lösungen 298, 302; Lösungswärme 319; Verhalten gegen Wasser 378; Bildungswärme 433, 460, 481; Zersetzung durch Schwefelwasserstoff in wässeriger Lösung 485, 486, 509.

Nitroanilin: Neutralisationswärme 371.

Nitrobenzoësäure: Lösungswärme 344; Neutralisationswärme 367.

Nitrobenzol: Destillation durch eingeleiteten Wasserdampf 180; Schmelzwärme 242; Bildungswärme 433, 494.

Nitroglycerin: Verbrennungswärme 419; Umsetzungswärme 419; Bildungswärme 419, 433.

Nitromannit: Umsetzungswärme 419; Bildungswärme 419.

O.

Ochsenfleisch: Verbrennungswärme 565; Wassergehalt 565.

Octan: Siedepunkt 176.

Octylwasserstoff, von Caprylalkohol: Siedepunkt 176.

Oelbildendes Gas: siehe Aethylen.

Oellampe: Flammentemperatur 547.

Oenanthol: Wärmecapacität 307; Siedepunkt 307; Verbrennungswärme 409.

Olivin: Wärmecapacität 261.

Orthoameisensäure: Wärmecapacität 308; Siedepunkt 308.

Orthochloranilin: Neutralisationswärme 371.

Orthoklas: Wärmecapacität 261.

Osmium: Atom 55, 94, 98; Wärmecapacität 94, 98.

Osmiumsäureanhydrid: Gasdichte, Molekül 55.
Oxalate: Wärmecapacität von Lösungen 301; Lösungswärme 320.
Oxalsäure: Wärmecapacität von Lösungen 301; Lösungswärme 320; Verbindungswärme mit Wasser 329; Neutralisationswärme 357, 358, 359; Einwirkung auf Natriumacetat 385; Verbrennungswärme 404, 417; Bildungswärme 417.
Oxamid: Bildungswärme 435.
Oxyammoniak: Bildungswärme 432.
Oxyammoniumchlorid: Bildungswärme 435.
Oxybenzoësäure, Meta-: Verbrennungswärme 417; Bildungswärme 417.
Oxybenzoësäure, Ortho-, Salicylsäure: Neutralisationswärme 380; Verbrennungswärme 417; Bildungswärme 417.
Oxybenzoësäure, Para-: Verbrennungswärme 417; Bildungswärme 417.
Oxyde: Wärmecapacität 258; Zersetzung durch Chlor 512, durch Brom 512, durch Jod 513.
Ozon: Umsetzungswärme 218, 497; Bildungswärme 428; Bildung durch Elektricität 529; Umwandlung in Sauerstoff 530.

P.

Palladium: Wärmecapacität 97, 253; Atomgewicht 97; Schmelzpunkt 235, 238; Schmelzwärme 238; Bildungswärme von Verbindungen 452; Verhalten gegen Chlorwasserstoff 523.
Palladiumchlorid: Lösungswärme 317.
Palladiumchloridchlorhydrat: Bildungswärme 456.
Palladiumchlorür-Ammoniak: Dissociationsspannung und Bildungswärme 148.
Palladiumchlorürchlorhydrat: Bildungswärme 456.
Palladiumjodür: Bildungswärme 455.
Palladiumjodür - Ammoniak: Dissociationsspannung und Bildungswärme 148.
Palladiumoxyd: Bildungswärme 449.
Palladiumverbindungen: Lösungswärme 317.
Palmitinsäure, Aethalsäure: Siedepunkt 189; Verbrennungswärme 404.
Paraffine: Siedepunkt 176.
Paraldehyd: Wärmecapacität 308; Siedepunkt 308.
Paramylen: Verbrennungswärme 399.
Pentan, normales: Constitution u. Siedepunkt 169, 176.
Perchloräthan: siehe Chlorkohlenstoff, anderthalb-.
Petrolen: Verdampfungswärme 246; Wärmecapacität 275.
Petroleum: Flammentemperatur 547.
Pflanzenorganismus: Leistungen desselben 566, 567.
Phenate: Verhalten gegen Wasser 379.
Phenol, Carbolsäure: Schmelzwärme 242; Lösungswärme 343, 347; Neutralisationswärme 360, 365; Einwirkung auf Kaliumcyanid 386, auf Kaliumborat 386; Verbrennungswärme 407, 417; Bildungswärme 417.
Phenylessigsäure: Verbrennungswärme 417; Bildungswärme 417.
Phosphate: Wärmecapacität 264, von Lösungen 300.
Phosphoniumbromid: Dampfdichte und Zersetzung 152.
Phosphoniumchlorid: Dampfdichte und Zersetzung 152.
Phosphoniumjodid: Dampfdichte und Zersetzung 152.
Phosphor: Gasdichte, Molekül 54; Atom 54, 94, 96; Wärmecapacität 94, 96; Energieinhalt verschiedener Modificationen 211; Schmelzwärme 239; Wärmecapacität 268; Wärmecapacität von Lösungen in Schwefelkohlenstoff 304; Lösungswärme in Schwefelkohlenstoff 350; Verbrennungswärme des rothen 421, des gelben 422; Verbindungswärmen 425, 461; Umwandlungswärme des weissen in rothen 486.
Phosphorbromid: Dissociation 137; Umsetzungswärme 516; Bildungswärme 517.
Phosphorbromür: Bildungswärme 516; Verhalten gegen Sauerstoff 516; Umwandlungswärme in Chlorür 522.
Phosphorchlorid: Dissociation des Gases 124; Zersetzungswärme 218; Lösungswärme 316; Bildungswärme 516; Verhalten gegen Sauerstoff 516.
Phosphorchlorür: Gasdichte 54, 82; Molekül 54; specifische Wärme des Gases 82, 85; Verdampfungswärme, Siedepunkt 244, 246; Lösungswärme 316; Bildungswärme 433, 516.
Phosphordijodid: Bildung 516; Bildungswärme 517.

Phosphorige Säure: Schmelzwärme, Schmelzpunkt 241; Neutralisationswärme 357, 358, 359; Bildungswärme 449, 461; Lösungswärme 461.

Phosphorigsäure-Anhydrid: Bildungswärme 516.

Phosphorjodür: Verhalten gegen Sauerstoff 514, 516; Bildungswärme 516, 517; Umwandlungswärme in Bromür 522.

Phosphoroxybromid: Bildungswärme 517.

Phosphoroxychlorid: Gasdichte, Molekül 54; Bildungswärme 516; Bildung 516; Verhalten gegen Sauerstoff 516.

Phosphorsäure-Anhydrid: Bildungswärme 516; Bildung 516.

Phosphorsäure, Meta-: Neutralisationswärme 357, 358, 359.

Phosphorsäure, Ortho-: Schmelzwärme, Schmelzpunkt 241; Neutralisationswärme 357, 358, 359, 362; Bildungswärme 449, 461; Lösungswärme 461.

Phosphorsäure, Pyro-: Neutralisationswärme 357, 358, 359.

Phosphorsulfid, P_2S_5: Gasdichte, Molekül 54.

Phosphortrijodid: Lösungswärme in Schwefelkohlenstoff 350.

Phosphorwasserstoff: Gasdichte, Molekül 54; Bildungswärme 433, der Brom-, Jod- und Chlorhydrate 434.

Phosphorwasserstoff, P_2H: Bildungswärme 433.

Phtalsäure: Verbrennungswärme 417; Bildungswärme 417.

Phtalsäurephenon: Siedepunkt 190.

Picolin: Verbrennungswärme 416; Bildungswärme 416.

Pikrate: Lösungswärme 318; Verhalten gegen Wasser 379.

Pikrinsäure: Lösungswärme 318; Neutralisationswärme 366; Verbrennungswärme 419.

Pinakon: Verbrennungswärme 406.

Pivalinsäure: siehe Trimethylessigsäure.

Platin: Wärmecapacität 98, 254; Atomgewicht 98; Schmelzpunkt 235, 238; Schmelzwärme 238; Bildungswärme von Verbindungen 452, 453; Verhalten gegen Chlorwasserstoff 523; Schmelzung durch verschiedene Heizstoffe 543, 544, 545, 546.

Platinbromid: Umwandlungswärme in Chlorid 522.

Platinbromidbromhydrat: Bildungswärme 456.

Platinbromür: Umwandlungswärme in Chlorür 522.

Platinbromürbromhydrat: Bildungswärme 456.

Platinchloridchlorhydrat: Bildungswärme 456.

Platinchlorürchlorhydrat: Bildungswärme 456.

Platinverbindungen: Lösungswärme 317.

Platodiaminchlorid: Lösungswärme 312.

Platodiaminhydrat: Neutralisationswärme 371, 474.

Polymerie: physikalische 99.

Propan: Siedepunkt 176; Verbrennungswärme 400; Bildungswärme 400.

Propionsäure: Siedepunkt 173; Neutralisationswärme 363.

Propionylchlorid: Wärmecapacität 307; Siedepunkt 307.

Propylacetat: Siedepunkt 174, 175, 308; Wärmecapacität 308.

Propylaldehyd, Iso-: siehe Aceton.

Propylaldehyd, Ortho-: Wärmecapacität 307, 308; Siedepunkt 307, 308; Verbrennungswärme 408; Bildungswärme 408.

Propylalkohol, normaler: Siedepunkt 173, 306; Wärmecapacität 306; Lösungswärme 347; Verbrennungswärme 405; Oxydationswärme zu Orthopropylaldehyd 408.

Propylalkohol, secundärer, Iso-: Lösungswärme 347; Verbrennungswärme 405.

Propylbenzoat: Siedepunkt 175.

Propylbromid: normales: Siedepunkt 173; Wärmecapacität 308; Siedepunkt 308.

Propylbromid, Iso-: Wärmecapacität 308; Siedepunkt 308.

Propylbutyrat: Siedepunkt 174, 175.

Propylchlorid: Siedepunkt 173; Wärmecapacität 309; Siedepunkt 309.

Propylen: Verbrennungswärme 400; Bildungswärme 400.

Propylenglycol, Iso-: Verbrennungswärme 406; Siedepunkt 406.

Propylenglycol, normaler: Verbrennungswärme 406; Siedepunkt 406.

Propyljodid: Siedepunkt 173, 307; Wärmecapacität 307.

Propylpropionat: Siedepunkt 174, 175.

Pyridin: Verbrennungswärme 416; Bildungswärme 416.

Pyrophosphate: Wärmecapacität 264, von Lösungen 300.

Pyrophosphorsäure: Neutralisationswärme 357, 358, 359.
Pyrrol: Verbrennungswärme 409; Bildungswärme 409.

Q.

Quarz: Wärmecapacität 260.
Quecksilber: Gasdichte 53, 121; Molekül 53; Atom 53, 94, 98; Molekül 57, 59; specifische Wärme des Gases 58; Wärmecapacität des festen 94, 98, 268; Ausdehnung des Gases 152; Dampfspannungen 191; Schmelzwärme 238; Wärmecapacität 268, 273; Verbrennungswärme 422; Verbindungswärmen 425, 464, mit Sauerstoff, Chlor, Bromgas, Jodgas 511; Verhalten gegen Chlorwasserstoff 523.
Quecksilberbromid: Gasdichte, Molekül 53; Schmelzpunkt 236; Bildungswärme 453, 464, 476; Umwandlungswärme in Chlorid 522.
Quecksilberbromidbromhydrat: Bildungswärme 456.
Quecksilberbromür: Gasdichte, Molekül 53; Bildungswärme 452, 464, 476, 523; Umwandlungswärme in Chlorür 522.
Quecksilbercalorimeter: 226.
Quecksilberchlorid: Gasdichte, Molekül 53; Schmelzpunkt 236; Wärmecapacität 257; Lösungswärme 315, 319, 451, 464; Bildungswärme 451, 464, 476, 499; Umsetzungswärme mit Schwefelwasserstoff 505, 506.
Quecksilberchloridchlorhydrat: Bildungswärme 456.
Quecksilberchlorür: Gasdichte, Molekül 53; Wärmecapacität 257; Bildungswärme 451, 464, 476, 523.
Quecksilbercyanid: Lösungswärme 319, 322; Bildungswärme 441, 499, 500, 501; Umwandlungswärme 500, 501.
Quecksilberdiäthyl: Gasdichte, Molekül 53.
Quecksilberdimethyl: Gasdichte, Molekül 53.
Quecksilberjodid: Gasdichte, Molekül 53; Siedepunkt 189; Schmelzpunkt 236; Wärmecapacität 258; Bildungswärme 455, 464, 476; Umwandlungswärme in Bromid 522.
Quecksilberjodidjodhydrat: Bildungswärme 456.
Quecksilberjodür: Wärmecapacität 258; Bildungswärme 455, 464, 476, 523.
Quecksilberkaliumbromid: Bildungswärme 484; Lösungswärme 484.
Quecksilberkaliumchlorid: Bildungswärme 484, 485; Lösungswärme 484.
Quecksilberkaliumjodid: Bildungswärme 484; Lösungswärme 484.
Quecksilberoxycyanide: Lösungswärme in verdünnter Salzsäure 438; Bildungswärme 438.
Quecksilberoxyd: Dissociation 140; Wärmecapacität 258; Neutralisationswärme 369, 372, 373, 464, 474, 476; Bildungswärme 464; Verhalten gegen Jod 514.
Quecksilberoxydnitrat: Umsetzungswärme 476; Bildungswärme 481.
Quecksilberoxydul: Bildungswärme 449, 464; Neutralisationswärme 464, 474, 476.
Quecksilberoxydulnitrat: Bildungswärme 464, 481; Umsetzungswärme 476.
Quecksilbersulfid: Wärmecapacität 256; Bildungswärme 458, 485.

R.

Reibung: der Gase 69.
Resorcin: Lösungswärme 344; Neutralisationswärme 366.
Rhodium: Wärmecapacität und Atomgewicht 97.
Rohrzucker: siehe Zucker.
Rubidiumbromid: Schmelzpunkt 236.
Rubidiumcarbonat: Schmelzpunkt 237; Wärmecapacität 260.
Rubidiumchlorid: Wärmecapacität 257.
Rüben: Verbrennungswärme 565; Wassergehalt 565.
Ruthenium: Wärmecapacität und Atomgewicht 97.
Rutil: Wärmecapacität 260.

S.

Säuren: Dissociation beim Verdampfen wässeriger 137; Siedepunkt der Fettsäuren 173; Einfluss überschüssiger auf die Dissociation von Salzen 161; Lösungswärmen und Verdünnungswärmen 337 bis 345; Basicität 356

bis 359; Neutralisationswärme 356 bis 367; 374 bis 376; 474, 475; Einwirkung auf Salze 381 bis 387; Verhalten der Salze der Fettsäuren gegen Wasser 380, gegen überschüssige Base oder Säure 381; Verbrennungswärme der Fettsäuren 404.

Salicylate: Verhalten gegen Wasser 380.

Salicylsäure: Neutralisationswärme 380; Verbrennungswärme 417; Bildungswärme 417.

Salmiak: siehe Ammoniumchlorid.

Salpetersäure: Schmelzpunkt 237; Verdampfungswärme 249; Dichte von Lösungen 290; Wärmecapacität von Lösungen 290, 298; Lösungswärme 340, 342, 460; Verdünnungswärme 340, 342; Neutralisationswärme 357, 358, 359, 360, 369, 372, 424, 464, 466, 467, 468, 469, 470, 474; Einwirkung auf Natriumacetat 385, auf Natriumcarbonat 386, auf Natriumoxalat 386; Wärmeentwicklungen bei Oxydationen durch Salpetersäure 423; Bildungswärme 432, 460; Einwirkung auf Metalle 482, 483.

Salpetersäureanhydrid: Verdampfungswärme 249; Bildungswärme 432.

Salpetrige Säure: Neutralisationswärme 361; Bildungswärme 432, 460.

Salze: Siedepunkt von Lösungen 187, 188; Schmelzpunkt 236, 237; Wärmecapacität von Lösungen 291 bis 302, von Lösungen gemischter Salze 303; Wärmeentwicklung bei Aufnahme des Hydratwassers 324, 325, 328 bis 335; Bildungswärme gelöster 356 bis 375, fester 376; Zustand krystallwasserhaltiger Salze in Lösungen 377, 378; Verhalten gegen Wasser 378 bis 381, gegen Säureüberschuss 381 bis 384, gegen Säuren 384 bis 387, gegen Basen 387, 388, gegen Salze 388, 389; untere Grenztemperatur von Salzlösungen 551; Kältemischungen krystallwasserhaltiger Salze mit einer Säure 557, 559, mit einem anderen Salze 559.

Sapphir: Wärmecapacität 259.

Sauerstoff: Zusammendrückbarkeit 45; Gasdichte, Molekül 50, 52; Atom 52; Molekulargeschwindigkeit 61; mittlerer Weg und Zusammenstösse der Moleküle 62; Diffusion 63, 64; Schallgeschwindigkeit 67; Reibung 69; Atombewegungswärme 75; Wärmecapacität 80, 82, 310; Dichte 82, 121, 310; Ausdehnung 152; Verflüssigung 196; Verbindungswärme mit Metallen 422, 424, 425; Bildungswärme von Verbindungen 448, 449; zersetzende Wirkung auf Chloride 512, auf Bromide 512, auf Jodide 513; Substitutionswärme für Chlor 521; Umwandlung in Ozon 529, 530.

Schall: Geschwindigkeit in verschiedenen Gasen 67.

Scheelit: Wärmecapacität 262.

Schiessbaumwolle: Verbrennungswärme 419; Umsetzungswärme 419; Bildungswärme 419.

Schinken: Verbrennungswärme 565; Wassergehalt 565.

Schmelzpunkte: 235 bis 241.

Schmelzwärme: Bestimmung 211, 233 bis 235; verschiedener Substanzen 233 bis 242.

Schnee: Kältemischungen mit Schnee 553 bis 558.

Schwefel: Gasdichte 52, 89, 121, 158; Molekül 52; Atom 52, 94, 96; Wärmecapacität 74, 96, 268; Ausdehnung des Gases 152; Siedepunkt 189; Energieinhalt verschiedener Modificationen 210; Schmelzwärme 239; Wärmecapacität von Lösungen in Schwefelkohlenstoff 304; Lösungswärme in Schwefelkohlenstoff 350; Verbrennungswärme 420, 421, 422; Verbindungswärme mit Metallen 425; Verbindungswärmen 457, 458; Umwandlungswärme isomerer Modificationen 486.

Schwefeläthyl: siehe Aethylsulfid.

Schwefelammonium: siehe Ammoniumsulfid.

Schwefelbromür: Bildungswärme 428.

Schwefelchlorür: Bildungswärme 428.

Schwefeljodür: Bildungswärme 428.

Schwefelkies: Wärmecapacität 256.

Schwefelkohlenstoff: Diffusion des Gases 64; Verdampfungsgeschwindigkeit in verschiedene Gase 67; specifische Wärme des Gases 78; Dichte und specifische Wärme des Gases 82, 85; Destillation von Gemengen mit Wasser 181, von Mischungen mit Alkohol 182, mit Benzol 183 bis 185; kritische Temperatur 194, 195; Verdampfungswärme, Siedepunkt 244, 247; Wärmecapacität 275, 276; Wärmecapacität 280, von Mischungen 279, 280 bis 283; Mischungswärme mit Aethylalkohol 349, mit Chloroform 349, mit Aether 349; Wärmecapacität der Mischungen mit Alkohol 349, mit Chloroform 349,

mit Aether 349; Volum der Mischungen mit Alkohol 349, mit Chloroform 349, mit Aether 349; Verbrennungswärme 420, 421; Bildungswärme 421; Temperaturerniedrigung durch Verdampfung 549; Entzündungstemperatur des Dampfes 562.

Schwefelmetalle: Wärmecapacität 255, 256.

Schwefelsäure: Dissociation des Gases 124; Zersetzungswärme 218; Lösungswärme des Dihydrats 211, 234, 341, 342, des Monohydrats 320, 341, 342, 457, des Hydrats $SO_3, \frac{1}{2} H_2O$ 342, des Anhydrids 320, 457; Verdünnungswärme 341; Schmelzwärme des Dihydrats 211, 234, 240; Wärmecapacität 273, dreier Hydrate 278, von Lösungen 290, 299; Dichte von Lösungen 290; Neutralisationswärme 357, 358, 359, 361, 369, 370, 371, 373, 424, 457, 459, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 474, 475; Einfluss der Temperatur auf die Neutralisationswärme 375; Einwirkung auf Natriumacetat 385, auf Natriumcarbonat 386, auf Kaliumsuccinat 387; Umsetzungswärme 423; Bildungswärme 428, 457, 524; Verbindungswärme des Monohydrats mit Wasser zu Dihydrat 479; Einwirkung auf Blei 481, 482; Abkühlung der Kältemischung des Dihydrats mit Schnee 554, 555, des Monohydrats mit Schnee 556.

Schwefelsäureanhydrid, Schwefeltrioxyd: Gasdichte, Molekül 52; Verdampfungswärme 249; Lösungswärme 320, 342, 457; Bildungswärme 421, 428, 457, 523, 525; Bildung 524; Zersetzung 525.

Schwefelwasserstoff: Gasdichte 52, 82; Molekül 52; Diffusion 63, 64; Atombewegungswärme 75; specifische Wärme 82, 85; Neutralisationswärme 357, 358, 359, 360, 370, 373, 458, 459, 476, 505, 506, 508, 509; Lösungswärme 345, 458; Einwirkung auf Kaliumdicarbonat 387; Bildungswärme 458, 520; Einwirkung auf gelöste Nitrate 485, 486; Umsetzungswärme mit Jod 502, 503, mit Brom 504; Umsetzungswärme mit Metalllösungen 505 bis 510; Einwirkung auf Antimonchlorid 507; Zersetzung durch Metalle 510; Verhalten gegen Chlor 520, gegen Brom 520, gegen Jod 520, gegen Sauerstoff 520.

Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium: siehe Ammoniumsulfhydrat.

Schweflige Säure, Schwefligsäureanhydrid, Schwefeldioxyd: Zusammendrückbarkeit 47; Ausdehnung 48; Dichte 52, 82; Molekül 52; Diffusion 63; Wärmecapacität 80, 82; kritische Temperatur 194, 195; Verdampfungswärme 245; Lösungswärme der condensirten 342, 457; der gasförmigen 344, 345, 457; Neutralisationswärme 357, 358, 359, 457; Oxydationswärme 421, 428; Umwandlungswärme in Schwefelsäure 428; Lösungswärme 457; Bildungswärme 457; Temperaturerniedrigung durch Verdampfung 549.

Schwere: 17, 18.

Schwerspath: Wärmecapacität 262.

Seignettesalz: siehe Kaliumnatriumtartrat.

Selen: Gasdichte 52, 89, Molekül 52; Atom 52, 94, 97; Wärmecapacität 94, 97; Siedepunkt 189; Verbindungswärmen 459; Umwandlungswärme des glasigen in metallisches 486.

Selenige Säure, Selenigsäureanhydrid, Selendioxyd: Gasdichte, Molekül 52; Neutralisationswärme 357, 358, 359, 459; Bildungswärme 459; Lösungswärme 459.

Selensäure: Neutralisationswärme 357, 358, 359, 459; Bildungswärme 459.

Senföl: Wärmecapacität 273.

Sieden: 167; Beziehung des Siedepunkts zur Constitution 168 bis 177; Siedepunkt nicht mischbarer Flüssigkeiten 179, von Flüssigkeitsmischungen 181 bis 187, von Salzlösungen 187, 188; hohe Siedepunkte 189, 190; niedrige Siedepunkte 190; Siedepunkt des Wassers bei verschiedenem Druck 193; absolute Siedetemperatur 194 bis 201.

Silber: Wärmecapacität und Atomgewicht 97; Schmelzpunkt 235, 238; Schmelzwärme 238; Verbrennungswärme 422, 424; Verbindungswärmen 425, 470; Einwirkung auf Schwefelwasserstoff 510; Verbindungswärme mit Sauerstoff, Chlor, Bromgas, Jodgas 511; Verhalten gegen Chlorwasserstoff 523.

Silberacetat: Lösungswärme 318.

Silberbromid: Schmelzpunkt 236; Wärmecapacität 257; Bildungswärme 453, 470, 476, 477, 523; Umwandlungswärme in Chlorid 522.

Silbercarbonat: Bildungswärme 484.

Silberchlorid: Schmelzpunkt 236;

Wärmecapacität 257; Bildungswärme 452, 470, 476, 477, 496, 523; Umsetzungswärme 496; Umsetzungswärme mit Schwefelwasserstoff 505, 506.
Silberchlorid-Ammoniak: Dissociationsspannungen 147, 148; Bildungswärme 436.
Silbercyanid: Bildungswärme 441.
Silberdithionat: Lösungswärme 314, 483; Bildungswärme 483.
Silberjodid: Schmelzpunkt 236; Wärmecapacität 258; Bildungswärme 455, 470, 476, 477, 496, 523; Umwandlungswärme 496; Umwandlungswärme in Bromid 522.
Silberjodid-Jodhydrat: Bildungswärme 436.
Silbernitrat: Umsetzungswärme mit Kaliumjodid 229; Schmelzpunkt 236; Wärmecapacität 264; Wärmecapacität von Lösungen 298; Lösungswärme 314, 319, 470, 480; Umsetzungswärme 374, 423, 476; Bildungswärme 433, 460, 470, 480, 481.
Silberoxyd: Neutralisationswärme 361; Neutralisationswärme 361, 369, 372, 373, 374, 424, 470, 474, 476, 505, 506; Bildungswärme 449, 470; Verhalten gegen Jod 514.
Silberphosphat: Wärmecapacität 264; Schmelzpunkt 236.
Silbersulfat: Lösungswärme 314, 470, 477; Bildungswärme 470, 477, 479, 481.
Silbersulfid: Wärmecapacität 255; Bildungswärme 458, 485.
Silicate: Wärmecapacität 261.
Silicium: Atom 53, 94, 96; Wärmecapacität 94, 96, 267; Umwandlungswärme des amorphen in krystallisirtes 486.
Siliciumäthyl: Gasdichte, Molekül 53.
Siliciumbromid: Bildungswärme 519; Verhalten gegen Sauerstoff 519; Umwandlungswärme in Chlorid 522.
Siliciumchlorid: Gasdichte 52, 82; Molekül 52; specifische Wärme des Gases 82, 85; kritische Temperatur 194; Verdampfungswärme 248; Lösungswärme 317; Bildungswärme 519; Verhalten gegen Sauerstoff 519.
Siliciumfluorid: Gasdichte, Molekül 53; Umsetzungswärme 447.
Siliciumjodid: Gasdichte, Molekül 53; Verhalten gegen Sauerstoff 514, 519; Bildungswärme 519; Umwandlungswärme in Bromid 522.
Siliciumsulfid: Bildungswärme 429; Umsetzungswärme 429.
Siliciumwasserstoff: kritische Temperatur 194; Verflüssigung 196; Verbrennungswärme 422; Bildungswärme 422.
Sonne: Relative Temperatur des Sonnenlichts 547; Wärmequellen der Sonne 569.
Speiskobalt: Wärmecapacität 255.
Spinell: Wärmecapacität 259.
Stärke: Verbrennungswärme 416, 565; Bildungswärme 416; Umsetzungswärme 417; Gährungswärme 418.
Stanndiäthyldibromid: Gasdichte, Molekül 55.
Stanndiäthyldichlorid: Gasdichte, Molekül 55.
Stanndiäthyldimethyl: Gasdichte, Molekül 55.
Stanntetrăthyl: Gasdichte, Molekül 55.
Stanntriäthylchlorid: Gasdichte, Molekül 55.
Stanntriäthylbromid: Gasdichte, Molekül 55.
Stanntrimethyljodid: Gasdichte, Molekül 55.
Stearinlicht: Flammentemperatur 547.
Stearinsäure: Siedepunkt 189; Verbrennungswärme 404, 417; Bildungswärme 417.
Steinsalz: Wärmecapacität 257.
Stickoxyd: Gasdichte 54, 82, 310; Molekül 54; Atombewegungswärme 75; specifische Wärme 82, 310; Verflüssigung 196; Verbrennungswärme des Cyans im Stickoxyd 397; Bildungswärme 397, 432, 460, 491; Bildung und Zersetzung durch Elektricität 530.
Stickoxydul: Gasdichte 54, 82; Molekül 54; Diffusion 63; Schallgeschwindigkeit 67; Reibung 69; Wärmeleitung 70; specifische Wärme 77, 82; Verhältniss der beiden specifischen Wärmen 79; Verbrennungswärme der Kohle im Stickoxydulgas 394; Bildungswärme 395, 403, 432, 460; Zersetzungswärme 395; Zersetzung durch Elektricität 530; Temperaturerniedrigung durch Verdampfung 549.
Stickstoff: Zusammendrückbarkeit 44, 45; Gasdichte 54, 82, 121, 310; Molekül 54; Atom 54; Molekulargeschwindigkeit 61; Diffusion 63, 64; Reibung 69; Atombewegungswärme 75; Wärmecapacität 80, 82, 310; Ausdehnung 152; Verbindungswärmen 459, 460.

Stickstoffsulfid: Bildungswärme 420.
Strahlkies: Wärmecapacität 256.
Strontian: Lösungswärme 346; Neutralisationswärme 362, 369, 374, 472, 474; Bildungswärme 449, 472.
Strontianit: Wärmecapacität 261.
Strontium: Verbrennungswärme 422; Verbindungswärmen 472; Verbindungswärme mit Sauerstoff, Chlor, Bromgas, Jodgas 511.
Strontiumacetat: Wärmecapacität von Lösungen 301; Lösungswärme 318.
Strontiumbromid: Schmelzpunkt 236; Lösungswärme 314, 328, 355, 453, 472, 473; Verbindungswärme mit Wasser 329, 330; Contractionswärme 355; Bildungswärme 453, 472.
Strontiumcarbonat: Wärmecapacität 261; Bildungswärme 484; Umwandlungswärme des amorphen in krystallisirtes 486.
Strontiumchlorid: Schmelzpunkt 236; Wärmecapacität 257; Wärmecapacität von Lösungen 297, 302; Lösungswärme 314, 319, 328, 355, 451, 472; Verbindungswärme mit Wasser 329, 330; Contractionswärme 355; Umsetzungswärme 374; Bildungswärme 451, 472.
Strontiumdithionat: Bildungswärme 483; Lösungswärme 483.
Strontiumformiat: Lösungswärme 318.
Strontiumjodid: Bildungswärme 455, 472.
Strontiumnitrat: Wärmecapacität 265; Wärmecapacität von Lösungen 298, 302; Lösungswärme 314, 319, 355, 473, 480; Verbindungswärme mit Wasser 329; Contractionswärme 355; Bildungswärme 433, 460, 472, 480, 481.
Strontiumsulfat: Wärmecapacität 263; Bildungswärme 472, 477, 481.
Strontiumsulfhydrat: Bildungswärme 458.
Strontiumsulfid: Lösungswärme 322, in Salzsäure 322; Bildungswärme 429, 458.
Strontiumthiosulfat: Lösungswärme 314.
Sulfate: Wärmecapacität 262; Wärmecapacität von Lösungen 299, 302; Lösungswärme 320, 477; Verhalten gegen Wasser 378; Bildungswärme 477, 478, 481.
Sulfhydrate: Dissociation von Lösungen 159.
Sulfide: Dissociation bei Gegenwart von Wasser 164, 279, 360; Wärmecapacität 255; Lösungswärme 321; Bildungswärme 429 bis 431, 458.
Sumpfgas: siehe Methan.

T.

Talg, Ochsen-: Verbrennungswärme 565.
Tantal: Atom 56.
Tantalchlorid: Gasdichte, Molekül 56.
Tartrate: Lösungswärme 320; Verhalten gegen Wasser 380.
Tellur: Gasdichte, Molekül 52; Atom 52, 98; Wärmecapacität 98; Ausdehnung des Gases 152; Schmelzpunkt 237.
Tellurdibromid: Schmelzpunkt 237.
Tellurdichlorid: Siedepunkt 189; Schmelzpunkt 237.
Tellurige Säure: Bildungswärme 459.
Tellursäure: Bildungswärme 459.
Tellurtetrabromid: Siedepunkt 189; Schmelzpunkt 237.
Tellurtetrachlorid: Siedepunkt 189; Schmelzpunkt 237.
Temperatur: der Gase 40, 42; absoluter Nullpunkt 48; Einfluss auf die specifische Wärme der Gase 77 bis 80; Temperatur fester und flüssiger Körper 93; Einfluss auf die Umwandlungswärme 212; Einfluss auf die Lösungswärmen 350 bis 353; Einfluss auf die Neutralisationswärme 375; Temperaturänderungen durch chemische Vorgänge 536 bis 560; Temperaturminimum von Kältemischungen 549 bis 558.
Tereben: Verbrennungswärme 399.
Terpentinöl: Diffusion des Gases 64; Dichte und specifische Wärme des Gases 82; Destillation durch eingeleiteten Wasserdampf 180; Verdampfungswärme 245, 246, 248; Wärmecapacität 274, 275, 277; Verbrennungswärme 399.
Teträthylammoniumjodid: Zersetzung 153.
Teträthylammoniumoxyd: Neutralisationswärme 369, 474.
Teträthylsilicat: siehe Aethylsilicat.
Tetramethylammoniumhydrat: Neutralisationswärme 371.
Tetramethylmethan: Constitution 169; Siedepunkt 169, 177.

Tetraphenylmethan: Siedepunkt 190.
Tetrathionsäure: Bildungswärme 458.
Thallium: Atom 53, 94, 98; Wärmecapacität 94, 98; Verbrennungswärme 422; Verbindungswärmen 468.
Thalliumbromid: Schmelzpunkt 236; Bildungswärme 453, 468, 476.
Thalliumbromür: Bildungswärme 453, 468.
Thalliumchlorid: Gasdichte, Molekül 53; Schmelzpunkt 236; Lösungswärme 314; Bildungswärme 468, 476.
Thalliumchlorür: Siedepunkt 189; Bildungswärme 452, 468; Lösungswärme 452, 469; Umsetzungswärme mit Schwefelwasserstoff 505, 506.
Thalliumjodid: Schmelzpunkt 236; Bildungswärme 468, 476.
Thalliumjodür: Siedepunkt 189; Bildungswärme 455, 468.
Thalliumnitrat: Lösungswärme 314, 469, 480; Bildungswärme 460, 468, 480, 481; Umsetzungswärme 476, 477.
Thalliumoxyd: Bildungswärme 449, 468; Neutralisationswärme 369, 468, 469.
Thalliumoxydul: Bildungswärme 449, 468; Neutralisationswärme 468, 469, 474, 476, 505, 506; Lösungswärme 469.
Thalliumsulfat: Schmelzpunkt 236; Lösungswärme 314, 469, 477; Bildungswärme 468, 477, 481.
Thalliumsulfür: Bildungswärme 458, 485.
Thalliumvanadate: Schmelzpunkt 236.
Thermochemie: Begriff 1.
Thermometer: 223.
Thierorganismus: Leistungen desselben 562 bis 568.
Thonerde: Wärmecapacität 259; Neutralisationswärme 369, 475; Bildungswärme 449, 514.
Titan: Atom 55.
Titanchlorid: Gasdichte 55, 82; Molekül 55; specifische Wärme des Gases 82, 85; Lösungswärme 317.
Titanjodid: Verhalten gegen Sauerstoff 514.
Titansäure: Wärmecapacität 260.
Toluidin: Verbrennungswärme 416; Bildungswärme 416.
Toluidin, Ortho-: Wärmecapacität 307; Siedepunkt 307.
Toluidin, Para-: Schmelzwärme 242; Neutralisationswärme 371.
Toluol: Destillation durch eingeleiteten Wasserdampf 180; Wärmecapacität 307; Siedepunkt 307.
Traubensäure: Wärmecapacität 265; Lösungswärme 343.
Triäthylamin: Wärmecapacität 309; Siedepunkt 309; Neutralisationswärme 369, 371, 474.
Triäthylarsin: Gasdichte, Molekül 54.
Triäthylborat: Gasdichte, Molekül 54.
Triäthylstibin: Gasdichte, Molekül 54.
Triäthylstibinoxyd: Neutralisationswärme 371.
Triäthylsulfinhydrat: Neutralisationswärme 371.
Triäthylsulfinjodid: Lösungswärme 312.
Triäthylsulfinoxyd: Neutralisationswärme 474.
Trichloressigsäure: Lösungswärme 343; Neutralisationswärme 364.
Trichlormethyläther: Dampfdichte und Zersetzung 152.
Trimethyläthylmethan: Constitution und Siedepunkt 169; Siedepunkt 177.
Trimethylamin: Lösungswärme 345; Neutralisationswärme 370; Einwirkung auf Ammoniumchlorid 388; Verbrennungswärme 415; Bildungswärme 415.
Trimethylamin, salzsaures: Verhalten gegen Ammoniak 388, gegen Natriumcarbonat 389; Einwirkungswärme auf Natriumcarbonat 446.
Trimethylborat: Gasdichte, Molekül 54.
Trimethylcarbinol: siehe Butylalkohol, tertiärer.
Trimethylessigsäure, Pivalinsäure: Constitution und Siedepunkt 170; Lösungswärme 318; Neutralisationswärme 363.

U.

Ueberchlorsäure: Lösungswärme 339; Verbindungswärme mit Wasser 339; Neutralisationswärme 361, 367; Bildungswärme 443; Umsetzungswärme 443, 498.
Ueberjodsäure: Neutralisationswärme 360, 454; Bildungswärme 454; Lösungswärme 454.
Ueberschwefelsäure: Bildungswärme 428.

Umsetzung, chemische: Temperatur des Beginns 560 bis 562.
Unterchlorige Säure: Neutralisationswärme 359, 361, 450; Bildungswärme 450, 526; Bildung 526, 527.
Unterchlorigsäureanhydrid: Lösungswärme 345; Bildungswärme 450, 526.
Unterphosphorige Säure: Neutralisationswärme 357, 358, 359, 370; Bildungswärme 449, 461; Lösungswärme 461.
Unterphosphorsäure: Schmelzwärme, Schmelzpunkt 241.
Untersalpetersäure: Dissociation des Gases 115 bis 118, 127 bis 131; Dissociation der flüssigen 138; Zersetzungswärme 218; Verdampfungswärme 249; Lösungswärme 345; Bildungswärme 432, 460, 491.
Unterschwefelsäure: Neutralisationswärme 357, 358, 359, 370, 457, 466; Bildungswärme 457.
Unterschweflige Säure: Bildungswärme 457.
Uranoxyd: Wärmecapacität 259.

V.

Valeral: Wärmecapacität 307; Siedepunkt 307.
Valeraldehyd: Verbrennungswärme 408.
Valerianate: Verhalten gegen Wasser 379, 380.
Valeriansäure, gewöhnliche, Iso-: Constitution und Siedepunkt 170, 307, 308; Wärmecapacität 307, 308; Neutralisationswärme 363; Verbrennungswärme 404.
Valeriansäure, normale: Constitution und Siedepunkt 170.
Valerylchlorid: Wärmecapacität 307; Siedepunkt 307.
Vanadinpentoxyd: Schmelzpunkt 236.
Vanadium: Atom 55.
Vanadiumtetrachlorid: Gasdichte, Molekül 55.
Vanadyltrichlorid: Gasdichte, Molekül 55.
Verbrennung: Einfluss des Drucks 68; Geschwindigkeit 68; Verbrennungswärmen 390 bis 427; Berechnung der Wärmeentwickelung 426; Wärmeinhalt von Verbrennungsproducten 426, 427; für Zwecke der Haushaltung und der Technik 539 ff.; Verbrennungstemperaturen, Flammentemperaturen 537 bis 547; Verbrennungspunkt von Gasen 561, 562.
Verdampfen: 167; ohne Schmelzung 201; Temperaturerniedrigung durch Verdampfung 548, 549; Verdampfungsgeschwindigkeit 66.
Verdampfungswärmen: 242 bis 251.
Verdünnungswärme: 353.
Verwandtschaft, chemische: 8; Verwandtschaftseinheit 8.
Volumänderung: Einfluss auf die Lösungswärme 353 bis 356.
Vorgänge, chemische: mit Wärmeentbindung 490 bis 526; mit Wärmebindung 526 bis 530.

W.

Wärme: mechanische Wärmetheorie 1; Wesen der Wärme 23, 29 ff.; Verwandlung von Wärme in Arbeit und umgekehrt 23, 24; mechanisches Aequivalent 26 bis 28, 272; Aequivalenz zwischen Wärme und chemischer Arbeit 202; Wärmeentwicklungen durch Umwandlungen 205 bis 222; Begriff der Wärmeeinheit 25, 224; Messung von Wärmemengen 222 bis 233.
Wärmecapacität: als Grundlage zur Feststellung der Atomgewichte und Molekulargewichte 7; der Luft 25; einatomiger Moleküle 58; Verhältniss der beiden specifischen Wärmen 79; der Gase 71 bis 85, 310; der Elemente im festen Zustande 94 bis 98; Bestimmung 234; starrer Körper 251 bis 268; von Flüssigkeiten 99, 268 bis 309, 349.
Wärmeleitung: durch Gase 69.
Wallrath: Verbrennungswärme 410.
Wasser: Gasdichte 52, 82, 156; Molekül 52; Wärmecapacität des Gases 80, 82, 85; Dissociation des Gases 132; Constitution des Dampfes 158; Einfluss auf die Dissociation von Lösungen 166, 167; Destillation damit nicht mischbarer Flüssigkeiten durch eingeleiteten Wasserdampf 180, mit Wasser 181; Siedepunkt von Mischungen mit Alkohol und mit Holzgeist 186; Dampfspannungen 192; Siedepunkt bei verschiedenem Luftdruck 193; kritische Temperatur 194;

Erstarrungswärme 240; Verdampfungswärme 243, 244, 245, 247; Wärmecapacität 258, 268 bis 272, 274; Wärmecapacität von Mischungen 279, 281, 283 bis 286; Bildungswärme 448, 491, 492, 520; Verdampfungswärme 448; Schmelzwärme 448; Verhalten gegen Chlor 520, gegen Brom 521, gegen Jod 521.
Wassercalorimeter: 225, 227.
Wassergas, sogenanntes: Verbrennungswärme 542; Verbrennungstemperatur 542, 545, 546; für die Platinschmelzung ausnutzbare Verbrennungswärme 546.
Wasserstoff: Zusammendrückbarkeit 47; Gasdichte 50, 52, 82, 310; Molekül 50, 52, 59; Atom 50, 52; Molekulargeschwindigkeit 61; mittlerer Weg und Zusammenstösse der Moleküle 62; Diffusion 63, 64, 65; Verdampfungsgeschwindigkeit verschiedener Flüssigkeiten in Wasserstoff 67; Schallgeschwindigkeit 67; Reibung 69; Atombewegungswärme 75; specifische Wärme 77, 80, 82, 310; Ausdehnung 152; Verflüssigung 196; Verbrennungswärme bei verschiedener Temperatur 213; Verbrennungswärme 396, 403, 424, 542; Verbindungswärme, Bildungswärme von Verbindungen 448; Wirkungsweise im sogenannten status nascendi 501; Verbrennungstemperatur 537, 538, 542; für die Platinschmelzung ausnutzbare Verbrennungswärme 543, 544; Entzündung 562.
Wasserstoffhyperoxyd: Bildungswärme 428, 448, 491, 492; Umsetzungswärme 446, 448; Zersetzungswärme 491; Verbindungswärme mit Baryt 493, mit Baryumhyperoxyd 493.
Wasserstoffhypersulfide: Bildungswärme 431.
Wasserstoffknallgas: Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung 68.
Wasserstofftrichlorid: Bildungswärme 439.
Weinsäure: Wärmecapacität 265; Wärmecapacität und Dichte von Lösungen 290; Neutralisationswärme 357, 358, 359, 364, 380; Einwirkung auf Natriumacetat 385, auf Natriumcarbonat 386; Verbrennungswärme 417; Bildungswärme 417.
Weinsäure, inactive: Lösungswärme 343.
Weinsäure, Links-: Lösungswärme 343.
Weinsäure, Rechts-: Lösungswärme 343.
Weissbleierz: Wärmecapacität 261.
Weizenmehl: Verbrennungswärme 565.
Weltall: Arbeitsvorräthe 569; Tod desselben 570.
Werthigkeit: der Elementatome 8 bis 11, 14.
Wismuth: Atom 54, 94, 98; Wärmecapacität 94, 98, 268; Siedepunkt 189; Schmelzwärme, Schmelzpunkt 238, von Legirungen 238; Wärmecapacität von Legirungen 255, 266, 267.
Wismuthchlorür: Gasdichte, Molekül 54; Siedepunkt 189.
Wismuthoxyd: Wärmecapacität 259.
Wismuthsulfid: Wärmecapacität 256.
Witherit: Wärmecapacität 260.
Wolfram: Atom 55, 94, 98; Wärmecapacität 94, 98, 262.
Wolframate: Wärmecapacität 262.
Wolframhexachlorid: Gasdichte, Molekül 55.
Wolframoxychlorid: Gasdichte, Molekül 55.
Wolframpentachlorid: Gasdichte, Molekül 55.
Wolframsäure: Wärmecapacität 260.
Wollastonit: Wärmecapacität 261.

Y.

Yttriumoxyd: Neutralisationswärme 475.
Yttriumsulfat: Lösungswärme 316.

Z.

Zersetzung: Zersetzungstemperatur von Gasen 107, 109; Zersetzungsgang bei Gasen 109 bis 113; Berechnung des Zersetzungsgrades von Gasen 113 bis 115; Versuchsergebnisse über Dissociation von Gasen 115 bis 132; Zersetzung flüssiger und fester Verbindungen 133 bis 141.
Zink: Atom 53, 94, 97; Wärmecapacität 94, 97; Schmelzwärme, Schmelzpunkt 238; Wärmecapacität von Legirungen 255; Verbrennungswärme 422, 424; Umsetzungswärme 423; Verbindungswärmen 425, 426, 465;

Verbindungswärme mit Sauerstoff, Chlor, Bromgas, Jodgas 511.
Zinkacetat: Wärmecapacität von Lösungen 301; Lösungswärme 318; Fällungswärme durch Schwefelwasserstoff 509, 510.
Zinkäthyl: Gasdichte, Molekül 53.
Zinkblende: Wärmecapacität 256.
Zinkbromid: Lösungswärme 315, 453; Bildungswärme 453; Verhalten gegen Sauerstoff 513; Umwandlungswärme in Chlorid 522.
Zinkchlorid: Wärmecapacität 257; Wärmecapacität von Lösungen 297; Lösungswärme 315, 451, 465; Bildungswärme 451, 465.
Zinkchlorid-Ammoniak: Dissociationsspannung 148; Bildungswärme 148, 436.
Zinkdithionat: Lösungswärme 315, 483; Bildungswärme 483.
Zinkformiat: Lösungswärme 318.
Zinkjodid: Lösungswärme 315, 455; Bildungswärme 455; Verhalten gegen Sauerstoff 513; Umwandlungswärme in Bromid 522.
Zinkkaliumsulfat: Bildungswärme 484; Lösungswärme 484.
Zinkmethyl: Gasdichte, Molekül 53.
Zinknitrat: Wärmecapacität von Lösungen 298; Lösungswärme 315; Bildungswärme 480, 481; Lösungswärme 480.
Zinkoxyd: Wärmecapacität 259; Neutralisationswärme 369, 372, 373, 424, 465, 474, 508; Bildungswärme 449, 465.
Zinksalze: Verhalten gegen Alkaliacetate 389.
Zinksulfat: Wärmecapacität 263; Dichte einer Lösung 293; Wärmecapacität von Lösungen 293, 299; Lösungswärme 315, 326, 332, 465, 478; Verbindungswärme mit Wasser 329, 331, 332, 479; Bildungswärme 465, 478, 481.
Zinksulfid: Wärmecapacität 256; Bildungswärme 458, 485.
Zinn: Atom 55, 94, 98; Wärmecapacität 94, 98, 268; Siedepunkt 189; Schmelzwärme, Schmelzpunkt 238, von Legirungen 238; Wärmecapacität von Legirungen 255, 266; Verbrennungswärme 422; Verbindungswärme 425, 471.
Zinnbromid: Siedepunkt 189; Bildungswärme 515; Verhalten gegen Sauerstoff 515; Umwandlungswärme in Chlorid 522.
Zinnbromür: Bildungswärme 515; Verhalten gegen Sauerstoff 515; Umwandlungswärme in Chlorür 522.
Zinnchlorid: Gasdichte 55, 82; Molekül 55; specifische Wärme des Gases 82, 85; Siedepunkt 189, 244, 246; Verdampfungswärme 244, 246; Lösungswärme 317, 471, 542; Bildungswärme 452, 471, 515.
Zinnchloridchlorhydrat: Bildungswärme 456.
Zinnchlorür: Gasdichten, Moleküle 55; Wärmecapacität 257; Lösungswärme 317, 319, 452, 471; Verbindungswärme mit Wasser 329; Bildungswärme 452, 471, 515; Verhalten gegen Sauerstoff 515.
Zinnchlorürchlorhydrat: Bildungswärme 456.
Zinnjodid: Verhalten gegen Sauerstoff 514, 515.
Zinnjodür: Verhalten gegen Sauerstoff 515.
Zinnkaliumchlorid: Bildungswärme 484; Lösungswärme 484.
Zinnkaliumchlorür: Bildungswärme 484; Lösungswärme 484.
Zinnober: Wärmecapacität 256.
Zinnoxychlorid: Bildungswärme 515.
Zinnoxyd: Bildungswärme 471, 515; Neutralisationswärme 471.
Zinnoxydul: Verbrennungswärme 422; Bildungswärme 449, 471, 515; Neutralisationswärme 471.
Zinnsäure: Wärmecapacität 260; Neutralisationswärme 357, 358, 359.
Zinnstein: Wärmecapacität 260.
Zinnsulfid: Wärmecapacität 256.
Zinnsulfür: Wärmecapacität 256.
Zirkon: Wärmecapacität 260.
Zirkonium: Atom 55, 94, 97; Wärmecapacität 94, 97.
Zirkoniumchlorid: Gasdichte, Molekül 55.
Zucker, Milch-, Anhydrid: Verbrennungswärme 416; Bildungswärme 416; Umsetzungswärme 418; Gährungswärme 418, 419.
Zucker, Milch-, Hydrat: Lösungswärme 347; Verbrennungswärme 416; Bildungswärme 416; Umsetzungswärme 418; Gährungswärme 418, 419.
Zucker, Rohr-: Wärmecapacität 265, von Lösungen 304; Lösungswärme 347; Verbrennungswärme 416, 565; Bildungswärme 416; Umsetzungswärme 417; Gährungswärme 418.
Zusammendrückung: der Gase 36, 43 bis 47.

Berichtigungen.

Seite 11, Zeile 10 von oben: statt Pt = 197 lies Pt = 195.
Seite 11, Zeile 11 von oben: statt Jr = 198 lies Jr = 194.
Seite 38, Zeile 5 von oben, in der Gleichung (9), statt $\frac{1}{6}$ lies $\frac{2}{3}$.
Seite 42, Zeile 11, in der ersten Gleichung, statt $\frac{1}{6}$ lies $\frac{2}{3}$.
Seite 106, Zeile 20 von oben: streiche das Wort „zwei“.
Seite 311, Zeile 14 von oben: statt Methan lies Metall.
Seite 330, Zeile 1 von unten: statt 21 450 lies 21 750.
Seite 376, Zeile 10 von unten, hinter H_2O, statt (flüssig) lies (fest).
Seite 382 unter Abänderung der Wassermenge: statt des einen $\frac{1}{2} SO_4K_2$ lies $\frac{1}{2} SO_4H_2$.
Seite 384, Zeile 21 von unten: statt N lies N_a und statt N_1 lies N_b.
Seite 405, Zeile 1 von unten: statt 242 157 lies 742 157.

Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig.

Neues Handwörterbuch der Chemie.

Auf Grundlage
des von Liebig, Poggendorff und Wöhler, Kolbe und Fehling
herausgegebenen Handwörterbuchs der reinen und angewandten Chemie
und unter Mitwirkung von
Bunsen, Fittig, Fresenius, Hell, Hofmann, Kekulé, Kolbe,
Kopp, Wichelhaus u. a. Gelehrten
bearbeitet und redigirt von

Dr. Hermann v. Fehling,
Professor der Chemie in Stuttgart.

Mit in den Text eingedruckten Holzstichen.
Royal-8. geh.

Der Umfang des Werkes ist auf sechs Bände berechnet, von welchen ein jeder in 10 bis 13 Lieferungen erscheinen wird.

Erschienen ist:

Erster Band. Preis 31 M. 20 Pf. — Zweiter Band. Preis 31 M. 20 Pf. — Dritter Band. Preis 31 M. 20 Pf. — Vierter Band. Erste und zweite Lieferung. Preis à 2 M. 40 Pf.

Das mechanische Wärmeäquivalent.

Gesammelte Abhandlungen
von
James Prescott Joule.
Ins Deutsche übersetzt
von
J. W. Spengel.

Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. Fein Velinpap. geh.
Preis 2 Mark 80 Pf.

Einführung in die allgemeine Chemie

und die
physikalisch-chemischen Operationen.
Von
Dr. A. Michaelis,
Professor der Chemie an der technischen Hochschule zu Aachen.

Besonderer Abdruck der Einleitung zur fünften Auflage von Graham-Otto's ausführlichem Lehrbuche der anorganischen Chemie.

Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen und mehreren Tafeln, zum Theil in Farbendruck. gr. 8. geh. Preis 6 Mark.

Gasometrische Methoden

von
Robert Bunsen.

Zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage.

Mit 70 in den Text eingedruckten Holzstichen. 8. Fein Velinpapier. geh.
Preis 8 Mark.

Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig.

Grundriss der Thermochemie

oder der Lehre von den Beziehungen zwischen Wärme und chemischen Erscheinungen vom Standpunkt der mechanischen Wärmetheorie.

Dargestellt

von

Dr. Alex. Naumann,

Professor der Chemie an der Universität Giessen.

gr. 8. Fein Velinpapier. geh. Preis 3 Mark.

Müller-Pouillet's

Lehrbuch der Physik und Meteorologie.

Achte umgearbeitete und vermehrte Auflage

bearbeitet von

Dr. Leop. Pfaundler,

Professor der Physik an der Universität Innsbruck.

In drei Bänden.

Mit gegen 2000 in den Text eingedruckten Holzstichen, Tafeln, zum Theil in Farbendruck, und einer Photographie. gr. 8. geh.

Erster Band. Preis 7 M. 60 Pf. — Zweiter Band. Preis 19 M. 40 Pf. — Dritter Band. Preis 12 Mark.

Handbuch

der

mechanischen Wärmetheorie.

Mit

theilweiser Benutzung von É. Verdet's Théorie Mécanique de la Chaleur bearbeitet

von

Dr. Richard Rühlmann,

Professor am Königlichen Gymnasium zu Chemnitz.

Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. Fein Velinpapier. geh.

Erster Band. Preis 20 Mark 80 Pf.

Zweiter Band. Erste und zweite Lieferung. Preis zus. 15 M. 20 Pf.

Einleitung in die moderne Chemie.

Nach einer

Reihe von Vorträgen gehalten in dem Royal College of chemistry zu London

von

Aug. Wilh. Hofmann,

Professor der Chemie an der Universität Berlin.

Sechste mit der fünften übereinstimmende Auflage.

Mit 75 in den Text eingedruckten Holzstichen.

gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 5 Mark.

BUCHBINDEREI
VON
AUGUST WERZ
MÜNCHEN

BSB Bayerische StaatsBibliothek
MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Naumann, Alexander Nikolaus Franz,

Lehr- und Handbuch der Thermochemie

Braunschweig 1882

Chem. 239 ir
urn:nbn:de:bvb:12-bsb11582257-1